

Theorien der Chemie

Nach Vorlesungen gehalten an der
Universität von Kalifornien zu Berkeley

von

Svante Arrhenius

Mit Unterstützung des Verfassers aus dem englischen Manuskript
übersetzt von

Alexis Finkelstein

Zweite neubearbeitete und bedeutend vermehrte Auflage



Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1909

1

✓

541

11

Vorwort zur ersten Auflage.

Die vorliegenden Vorlesungen wurden während des Sommers 1904 in Berkeley an der Universität von Californien gehalten.

Ich habe lange gewünscht, eine zusammenhängende Darstellung von der Entwicklung der Theorien der allgemeinen Chemie zu geben. Das schien um so mehr wünschenswert, als die neuesten Erweiterungen dieser Wissenschaft oft, von Anhängern wie Gegnern, als etwas ganz neues betrachtet worden sind, was ohne Zusammenhang mit den Fortschritten der früheren Zeit wäre.

Es scheint die Meinung vieler zu sein, daß die neuen Entwicklungen um so mehr zu bewundern seien, je unabhängiger von den alten chemischen Theorien sie wären. Meiner Meinung nach ist das ganz falsch. Gerade die Tatsache, daß die neuen theoretischen Entdeckungen ursprünglich aus den alten allgemein anerkannten Ideen herausgewachsen sind, ist für mich ihr verheißungsvollster Zug. Ich hoffe in diesen Vorlesungen zeigen zu können, daß die neuen Kapitel der theoretischen Chemie eine konsequente und notwendige Weiterführung der alten Lehren sind, auf demselben Wege, den die Chemie in ihrer Entwicklung als exakte Wissenschaft während des letzten Jahrhunderts gegangen ist. Gelehrte, die es für möglich halten, die modernen Teile dieses wissenschaftlichen Baus zu untergraben, würden bei gründlicher Erwägung finden, daß sie, um bei ihrem Versuch Erfolg zu haben, auch die angrenzenden älteren Teile niederreißen müßten, die doch nach ihrer eigenen Überzeugung so fest stehen, daß auch die schwersten Angriffe sie nicht stürzen können. Solche Gegner täten deshalb besser, einige Bausteine durch neue zu ersetzen, oder die Fassade schöner auszuarbeiten, oder auch das Fundament zu verstärken. Aber sie sollten den Stil des neuen Gebäudes nicht zu ändern versuchen, denn dieser Stil ist der Ausdruck der modernen Arbeitsweise und der Natur des wissenschaftlichen Baumaterials. Arbeitsweise und Material sind im großen und ganzen fast dieselben geblieben seit der Zeit, als Boyle, Lavoisier, Richter und Dalton die ersten Grundsteine zum Gebäude der modernen Chemie legten.

Wenn wir die geschichtliche Entwicklung unserer Wissenschaft betrachten, so finden wir, daß die neuen Baumeister sehr oft, ja fast immer, die Pläne der älteren Teile nicht kannten, oder wenigstens sie nicht beachteten, während sie ihr eigenes Werk ausführten. Trotzdem beobachten wir, daß derselbe Stil in neuer und alter Zeit angewandt worden ist. Das kommt davon, daß wir gelernt haben, die von Generationen gesammelte Erfahrung bei unserer Arbeit, wenn auch unbewußt, zu benutzen. Es hat kaum Wert, zu untersuchen, ob der Bau schneller fortgeschritten wäre, wenn die Forscher von heute immer die Baupläne der alten Meister vor ihrem Geiste gehabt hätten. Ich kann nur meine persönliche Meinung dahin aussprechen, daß die jetzige Arbeitsweise die fruchtbarste ist. In der Tat ändert sich die Arbeitsmethode allmählich in dem Maße, als besseres Werkzeug gefunden wird, und gleichzeitig modernisieren wir auch, unbewußt und unwillkürlich, durch tausend unmerkliche kleine Veränderungen, die älteren Teile des Gebäudes und bringen sie so in vollkommene Harmonie mit den neuen.

Die große Leichtigkeit, mit der diese Anpassung der alten Teile an die neuen vor sich geht, ist der beste Beweis für die Gesundheit und Kraft unserer theoretischen Ideen. Ich wage zu hoffen, daß alle, die den Ausführungen dieser Vorlesung folgen wollen, zu der Überzeugung kommen werden, daß die neuen Entwicklungen der theoretischen Chemie sich dieser Probe mit guter Zuversicht unterziehen können.

Den in Berkeley gehaltenen Vorträgen habe ich einige Ausführungen zugefügt, die auf neue Publikationen in theoretischen Fragen Bezug haben.

Mein Freund, Dr. Alexis Finkelstein, hat das Buch ins Deutsche übertragen und mit Literaturnachweisen versehen. Ihm sowohl wie der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H. spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus für das Erscheinen dieser Vorlesungen in deutschem Gewand.

Schließlich möchte ich mit der Veröffentlichung dieser Vorlesungen meinen californischen Freunden einen Gruß senden, die mir in ihrem schönen Lande einen lebenswürdigen, unvergeßlichen Empfang bereitet haben.

Stockholm, Oktober 1905.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die große Freundlichkeit, mit welcher sowohl die wissenschaftliche Kritik als auch das wohlwollende Publikum die erste Auflage des vorliegenden Buches entgegengenommen hat, veranlaßt schon jetzt die Drucklegung einer neuen Auflage. Die rastlose experimentelle Arbeit, welche unsre Zeit auszeichnet, hat inzwischen sehr viel Material zu Tage gefördert, welches ich im Interesse des Lesers in dieser zweiten Auflage berücksichtigt habe. Besonders gilt dies für das Gebiet der Radioaktivität, welches für die theoretische Chemie von der größten Bedeutung ist, da es einen Einblick in die Zusammensetzung der Atome gewährt. Auch die atomistische Auffassung der Materie ist durch die Forschung auf diesem und anderen Gebieten stark befestigt worden. Die Lehren von der Reaktionsgeschwindigkeit und von dem chemischen Gleichgewicht haben ebenfalls bedeutend an Umfang gewonnen und speziell auf dem wichtigen physiologisch-chemischen Gebiete große Landgewinne gemacht, die nicht ganz vernachlässigt werden konnten. Viele von den offenen Fragen sind durch eingehende Prüfungen, besonders von P. Walden, beleuchtet und teilweise erledigt worden. Alle diese Umstände führten dazu, daß die neue Auflage bedeutend umfassender geworden ist als die erste. Indem ich die Hoffnung ausspreche, daß das Interesse der Leserkreise durch diese Erweiterungen nicht vermindert werden möchte, und meinen Dank für die freundliche Aufnahme des Buchs sage, übergebe ich hiermit die zweite Auflage der Öffentlichkeit.

Herrn Dr. B. Finkelstein, welcher das Manuskript in sprachlicher Hinsicht freundlichst durchgesehen hat, sowie dem Verleger spreche ich gleichzeitig meinen besonderen Dank aus.

Stockholm, Februar 1909.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Vorwort zur 1. Auflage	III
Vorwort zur 2. Auflage	V
Kap. 1. Einleitung: Der Nutzen der Theorie	1
<p style="margin-left: 2em;">Theorien und Hypothesen, S. 1. Unterschied, S. 3. Wert der Theorien, S. 4. Aufeinanderfolge und Entwicklung der Theorien, S. 6. Einfluß von Versuchsfehlern, S. 7. Verschiedene Arten von Gesetzen, S. 8. Gegenseitige Einwirkung der verschiedenen theoretischen Wissenschaftszweige, S. 9.</p>	
Kap. 2. Ältere Theorien in der Chemie. Das Daltonsche Gesetz . .	10
<p style="margin-left: 2em;">Experimentelle Arbeiten im Altertum, S. 10. Die vier Elemente, S. 11. Empedokles' Hypothese, S. 11. Lavoisiers Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Materie, S. 12. Demokrit's Atomhypothese, S. 14. Stöchiometrische Verhältnisse bei der Neutralisation, S. 14. Der Proust-Bertholletsche Streit, S. 15. Daltons Gesetz, S. 16. Prouts Hypothese, S. 17. Die Erhaltung der Elemente, S. 18. Der Zerfall radioaktiver Körper, S. 19.</p>	
Kap. 3. Existenz der Hydrate in Lösung	19
<p style="margin-left: 2em;">Die Hydrattheorie der Lösungen, S. 19. Mendelejeffs Ansichten, S. 20. Jones' Messungen, S. 22. Diskontinuitäten in der Dampfspannung und der Löslichkeit, S. 26. Gefrierpunkte von Lösungen, S. 27. Kryohydrate, S. 28. Eutektische Mischungen, S. 29. Gefrierpunkte von Salzlösungen, S. 29. Gibbs-Konowalows Gesetz, S. 35. Destillation von Lösungen, S. 35.</p>	
Kap. 4. Diskussion der Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes	39
<p style="margin-left: 2em;">Äther-Wirbel, S. 39. Hylo tropische Gemische, S. 40. Walds Ansicht, S. 40. Die drei Aggregatzustände, S. 41. Wirkung der Kapillarkräfte, S. 42. Verschiedenheit der Affinität von der Schwerkraft, S. 43. Ostwalds Faraday-Vorlesung und „Gesetz der integralen Reaktionen“, S. 44. Einwände gegen die atomistische Anschauung, S. 45.</p>	
Kap. 5. Elektrische Kräfte zwischen Atomen. Das Faradaysche Gesetz	48
<p style="margin-left: 2em;">Schwerkraft und Affinität, S. 48. Elektrische Kräfte und Affinität, S. 50. Die ersten elektrochemischen Versuche, S. 50. Voltas Reihe, S. 51. Voltas Säule, S. 52. Elektrolyse von Wasser, S. 52. Davys und Berzelius' elektrochemische Ansichten, S. 53. Ampères Ansicht, S. 55. Faradays Gesetz, S. 55. Grothuss' Schema, S. 57. Die Wanderung der Ionen (Hittorf), S. 57.</p>	
Kap. 6. Elektrische Kräfte zwischen Atomen (Fortsetzung). Die chemische	
Valenz und Affinität	59
<p style="margin-left: 2em;">Helmholtz' Faraday-Vorlesung, S. 59 Ungesättigte Verbindungen, S. 61. Elektromotorische Kraft und Affinität, S. 63. Thomsons Regel, S. 67.</p>	

Konzentrations-Elemente, S. 68. Das Prinzip der Thermochemiker, S. 69. Regel von de Foreraud und Trouton S. 70. Nernsts Berechnungen, S. 72. „Freie Energie“, S. 73. Molekulare Verbindungen, S. 73. Elektrolyse von Doppelsalzen, S. 75.

Kap. 7. Die Entwicklung der Valenzlehre 76

Die chemischen Zeichen, S. 76. Die Valenzlehre von Frankland und Kekulé, S. 77. Die Asymmetrie der Kohlenstoffverbindungen nach van't Hoff und Le Bel, S. 76. Cis- und Trans-Formen, S. 80. Pasteurs und Papes Methoden, S. 81. Asymmetrische Verbindungen von Stickstoff, Schwefel, Selen, Zinn und Silicium, S. 81. Gnyes Berechnungen, S. 81. Emil Fischers asymmetrische Synthese, S. 82. Die Waldensche Umwandlung, S. 83. Ungesättigte Verbindungen, S. 84. Die dualistischen Systeme von Berzelius, Werner und Abegg, S. 85. Die Ammonium-Verbindungen, S. 86. Spiegels Ansichten, S. 90. Die Koordinationszahl von Werner, S. 92. Die „Verbiegung“ der Valenzrichtungen nach v. Baeyer, S. 93. „Sterische Hinderung“ S. 94. Ostwalds Bestimmung der Lage der Atome im Molekül, S. 94. Die flüssigen Kristalle, S. 94. Die Metallverbindungen, S. 95.

Kap. 8. Zusammensetzung des Atoms. Elektronen 95

Kathoden-Strahlen und ihre Absorption, S. 95. Elektronen und ihre Größe, S. 98. Crowthers Messungen, S. 98. Proportionalität zwischen Atomgewicht und Elektronengehalt, S. 99. Anoden- und Kanalstrahlen, S. 100. Molekulare Entfernungen, S. 100. Sir J. J. Thomsons Theorie, S. 101. Mendelejeffs Schema, S. 102. Thomsons Darstellung davon, S. 105. Schwierigkeiten, S. 106. Die positiven Gasionen, S. 108. Radioaktive Umwandlungen, S. 110. Das Durchdringungsvermögen von β - und α -Partikelchen, S. 112. Strahlungslose Umwandlungen, S. 112. Die elektrische Masse, S. 113. Kaufmanns Messungen, Abrahams und Sir J. J. Thomsons Berechnungen, S. 114.

Kap. 9. Theorie der Gase 115

Das Boylesche Gesetz, S. 115. Gay-Lussacs Gesetze, S. 116. Berzelius' Ansicht, S. 117. Avogadros Hypothese, S. 118. Abnorme Gasdichten, S. 118. Avogadro-van't Hoff's Gesetz, S. 120. Die kinetische Gastheorie, S. 121. Geschwindigkeit der Gasmoleküle, S. 122. Energie der Gase, S. 123. Maxwells Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung, S. 126. Diffusion, innere Reibung und Wärmeleitung der Gase, S. 127. Die Molekular-Querschnitte, S. 128. Dimensionen der Moleküle, S. 129. Anzahl der Moleküle in 1 cc Gas, S. 131. Schätzung der kinetischen Gastheorie, S. 133. Die Brownsche Molekularbewegung, S. 134. Perrins Versuch, S. 135. Plancks Ansichten, S. 135. Die Atmosphären der Himmelskörper, S. 136.

Kap. 10. Chemische Kinetik und Statik 138

Stärke der Säuren, S. 138. Bergmans Theorie, S. 138. Berthollets und Gay-Lussacs Ansichten, S. 139. Roses Arbeiten, S. 139. Marggrafs Untersuchungen, S. 140. Malagutis Theorie vom „beweglichen

Gleichgewicht“, S. 140. Wilhelmys Gesetz, S. 141. Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers, S. 143. Spontane Zersetzungen, S. 143. Esterbildung nach Berthelot und Péan de St. Gilles, S. 143. Verseifung nach Warder, S. 144. Salzwirkung, S. 145. Ätherbildung nach Williamson, S. 145. Clausius' Hypothese über Elektrolyte, S. 146. Katalysatoren, S. 146. Theorie von Guldberg und Waage, S. 147. Die Avidität nach Thomsen und Ostwald, S. 149. Gleichgewicht bei der Esterbildung, S. 150. Physiologisch-chemische Katalysen und Gleichgewichtsverhältnisse, S. 151. Auf- und Abbau, S. 151. Temperatureinfluß, S. 152. Horstmanns und Ostwalds Forschungen, S. 153.

Kap. 11. Einfluss von Temperatur und Druck. Dissoziation 154

St. Claire Devilles Forschungen, S. 154. Dissoziation des Jods, S. 154. Gleichungen von Planck und van't Hoff, S. 156. Dissoziation von Brom, N_2O_4 , Jodwasserstoff, Wasser und Kohlensäure, S. 157. Heterogene Gleichgewichte, Kalziumkarbonat, Bariumkarbonat, Hydrate, S. 159. Löslichkeit, S. 160. Hydratwasser, S. 161. Kondensierte Systeme, S. 162. Eis, Wasser und Dampf, S. 163. Kristallammoniak, S. 164. Gibbs' Phasenregel, S. 164. Anwendungen davon, S. 166.

Kap. 12. Der osmotische Druck. Allgemeine Gesetze der gelösten Stoffe 166

Aktive und inaktive Moleküle, S. 166. van't Hoff's Gesetz, S. 167. Raoult's Forschungen, S. 167. Guldbergs Ableitung, S. 168. Isotonische Lösungen nach De Vries, S. 168. Traubes Zellen, S. 169. Pfeffers Versuche, S. 170. Natur des osmotischen Druckes, S. 172. Theoretisches, S. 173. Experimentelle Daten, S. 176. Feste Lösungen, S. 178. Henrys Verteilungsgesetz, S. 179. Isomorphie, S. 180. Abweichungen, S. 181. Dulong-Petits Gesetz, S. 182.

Kap. 13. Elektrolytische Dissoziation 184

Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Gefrierpunktniedrigung und dem elektrischen Leitungsvermögen, S. 184. Trennung der Ionen durch Diffusion, S. 185. Folgerungen aus der Theorie; Additive Eigenschaften, S. 187. Anwendungen auf die analytische Chemie, S. 190. Physiologische Wirkungen der Salzlösungen, S. 190. Farbe der Lösungen, S. 191. Ostwalds Verdünnungsgesetz, S. 194. Allgemeines Gleichgewicht; Avidität, S. 195. Hydrolyse, S. 196. Neutralisationswärme, S. 196. Neutralisations-Volumen, S. 198. Leitfähigkeit des Wassers, S. 199. Reaktionsgeschwindigkeiten, S. 200. Schütz' Regel, S. 202. Zwischenprodukte, S. 202. Diffusionsgeschwindigkeit, S. 203. Elektromotorische Kräfte, S. 205. Sammets Untersuchung, S. 207.

Kap. 14. Empirische Regelmässigkeiten. Ungelöste Fragen. Einwände. 208

Abweichungen in konzentrierten Lösungen, S. 208. Stark dissoziierte Elektrolyte, S. 210. Nicht-wässrige Lösungen, S. 212. Kahlenbergs Versuche, S. 213. Amphotere Elektrolyte, S. 213. Rudolphis und van't Hoff's Regel, S. 214. Noyes' Untersuchungen, S. 215. „Isohydrische“ Lösungen, S. 216. Störung durch innere Reibung, S. 218. Waldens Untersuchungen, S. 219. Schluss, S. 221.

1. Kapitel: Einleitung: Der Nutzen der Theorie.

In der folgenden Reihe von Vorlesungen werde ich die Ehre haben, Ihnen einen Überblick über die Entwicklung der Theorie in der Chemie zu geben.

Um also mit dem Anfang anzufangen, müssen wir uns fragen: „Was ist die charakteristische Eigenschaft einer Theorie?“ Die meisten meinen: „Theorie ist etwas unpraktisches“. Nichts kann weniger richtig sein. Das gerade Gegenteil ist wahr. Boltzmann sagt: „Die Theorie ist das denkbar praktischste, die Quintessenz der Praxis.“ Als Beispiel führt er die Theorie der Elektrizitätsleitung an, die zum größten Teil im Ohmschen Gesetz enthalten ist. Ehe Ohm dies Gesetz, das er aus theoretischen Betrachtungen ableitete, formuliert hatte, war eine endlose Anzahl Experimente angestellt worden, um den Zusammenhang zwischen der Stärke eines Stromes und der Anzahl Voltascher Zellen, die ihn hervorbrachten, zu finden. Die Stromstärke wurde dabei nach der Helligkeit der Funken bei der Unterbrechung, oder nach dem Ausschlag eines Magneten geschätzt. Indessen hatten die Zellen keinen konstanten Widerstand und ihre elektromotorische Kraft änderte sich auch mit der Zeit, so daß es sehr schwer war, auf rein experimentellem Wege das Gesetz der gesuchten Beziehung zu finden.

Nun wendete Ohm¹⁾ Deduktionen an, die er hauptsächlich Fouriers Resultaten in den klassischen Untersuchungen über die Wärmeleitung entnahm. Genau wie der Wärmestrom durch ein Parallelepipedon, dessen Enden bei den konstanten Temperaturen T_0 und T_1 gehalten werden, dem Querschnitt des Parallelepipedons proportional und seiner Länge umgekehrt proportional ist, ferner proportional ist der Temperaturdifferenz ($T_1 - T_0$) und einer Konstanten, die spezifische Wärmeleitfähigkeit heißt und dem Stoff eigentümlich ist, aus dem das Parallelepipedon besteht: Genau in derselben Weise sollte der Elektrizitätsstrom durch ein Parallelepipedon (z. B. einen Zylinder oder einen Draht) dem Querschnitt proportional und der Länge umgekehrt proportional sein, ferner proportional der elektrischen Potentialdifferenz der Endflächen und einer Konstanten, die die spezifische elektrische Leitfähigkeit heißt und dem Stoff eigentümlich ist. So kam Ohm

¹⁾ Vgl. Ohm, Die galvanische Kette, Neudruck Leipzig u. Wien 1887, Toeplitz u. Deuticke.

auf sein Gesetz und jedes Experiment, das seither über die Stärke elektrischer Ströme angestellt worden ist, hat es bestätigt.

Aber auch wenn Ohms Gesetz nur für schwache Ströme gälte, und sich bei starken Strömen Abweichungen gezeigt hätten, so wäre es doch vom höchsten Nutzen gewesen. Dank seiner quantitativen Formulierung wurde es möglich, die Stärke eines gegebenen Stromes zu berechnen und diese berechnete Stärke mit der beobachteten zu vergleichen. Wenn nun beides nicht innerhalb der Versuchsfehler übereingestimmt hätte, hätten wir nach dem Grunde dieser Abweichung suchen müssen. Dann hätten wir gefunden, entweder daß die elektromotorische Kraft (d. i. die Potentialdifferenz), die an den Enden des Drahtes lag, nicht den Wert hatte, der in der Rechnung benutzt war, oder daß die Konstante des Drahtes, die seine elektrische Leitfähigkeit darstellt, falsch angenommen war. Dann hätten wir einen neuen Versuch angestellt und darauf geachtet, daß die elektromotorische Kraft und die Leitfähigkeit genau den angenommenen Wert hatten, und nun beobachtet, ob der Wert des Stromes gleich dem bei der ersten Beobachtung war, oder gleich dem berechneten Werte, soweit die Versuchsfehler es erlauben. Im zweiten Falle wäre ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit des Gesetzes erbracht. Dieser ist von so vielen Beobachtern gegeben worden, daß, wenn der erste Fall je eintreten sollte, wir den Schluß ziehen dürften, daß wir entweder eine neue bisher unbekannte Erscheinung gefunden oder einen Irrtum bei der Messung begangen hätten. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, müßten wir eine neue Prüfung mit noch größerer Sorgfalt vornehmen. Ohne die Theorie wären keine Veranlassungen zu neuen und noch genaueren Untersuchungen vorhanden gewesen. Im allgemeinen hat eine Theorie, die konzipiert in einer Formel ausgedrückt ist, und in einer großen Anzahl von Fällen bestätigt ist, den größten praktischen Wert: denn sie gestattet uns den Wert einer der Größen, die in der Formel vorkommen (z. B. die Stärke eines Stromes), zu berechnen — und oft viel genauer als wir sie experimentell bestimmen könnten — wenn die anderen bekannt sind. So ist die Theorie der größte Förderer wissenschaftlicher Forschung.

Kehren wir zu Ohms Gesetz zurück, so finden wir, daß es zu Untersuchungen Anlaß gibt, die den Einfluß von Wärme, Druck und Zeit auf die Leitfähigkeit verschiedener Stoffe betreffen, sowie den Einfluß der Verdünnung auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Diese Untersuchungen haben dann wieder in unserer Zeit die elektrolytische Dissoziations-Theorie ergeben. In dieser Theorie wurde Ohms Gesetz mit anderen Gesetzen gemeinschaftlich benutzt, die aus van't Hoff's Theorie über den Gefrierpunkt von Lösungen herfloßen.

Bevor eine Theorie aufgestellt ist, findet man gewöhnlich, daß eine Hypothese benutzt wird, die sich später zu einer Theorie entwickeln kann. Solch eine Hypothese war z. B. die Annahme, daß die elektromotorische Kraft (proportional der Anzahl benutzter Zellen), die Triebkraft des elektrischen Stromes ist, der als die Bewegung eines Stoffes durch die Leitungsdrähte betrachtet werden kann. (Zu Ohms Zeit wurden Wärme und Elektrizität für Stoffe angesehen.) Auf diese Hypothese mußten sich alle Untersuchungen vor Ohm gründen, die den Zusammenhang zwischen der Anzahl wirkender Zellen und der Stromstärke zum Gegenstand hatten.

Ohm verwandelte diese etwas verschwommene und unvollkommene Hypothese in ein Gesetz. Die quantitative Formulierung, d. h. die Aufstellung einer durch eine Formel ausgedrückten Beziehung zwischen mehreren, quantitativ meßbaren Größen, ist das eigentliche Kennzeichen eines Gesetzes, oder einer Theorie. Das gilt natürlich nur für die sogenannten exakten Wissenschaften, die mit meßbaren Quantitäten zu tun haben. Eine rein beschreibende Wissenschaft entwickelt sich in dem Maße zu einer exakten, wie sie Theorien in diesem Sinne einführt, und gerade die Entwicklung, die die Chemie im letzten Jahrhundert in dieser Richtung genommen hat, kann als eine der besten Illustrationen unseres Satzes gelten.

Die Einführung statistischer Methoden in die Biologie, wie sie in modernen physiologischen Untersuchungen über die Entwicklung lebender Organismen geschehen ist, erlaubt die Aufstellung von Theorien auch in diesen Gebieten der Wissenschaft. Das Wort Theorie wird in den biologischen Wissenschaften oft gleichbedeutend mit Hypothese gebraucht; das hat aber mit unseren Betrachtungen über Theorien in den exakten Wissenschaften nichts zu tun.

Das Hauptkennzeichen der Theorie ist, wie eben gesagt, ihre Beziehung auf Quantitäten. Daher müssen Meßinstrumente in Gebrauch sein, ehe eine Theorie aufgestellt werden kann. Solch ein Instrument war bei Ohms Theorie des elektrischen Stromes das eben von Schweigger konstruierte Galvanometer.

Nach dieser Definition verdient die sogenannte Phlogiston-Theorie nicht den Namen einer solchen, denn es gab kein Instrument, das dazu bestimmt gewesen wäre, die Menge des Phlogistons zu messen, das sich mit den Metalkalken (-Oxyden) zu Metallen verbinden sollte. Es war nur eine Hypothese, die sich zu einer Theorie hätte entwickeln können, wenn jemand den Begriff des Phlogistons klar herausgearbeitet und dieses gemessen hätte. So wäre es z. B. möglich gewesen, die Menge Phlogiston, die bei der Oxydation eines Metalls entstehen sollte, mit der Wärmemenge gleich zu setzen, die sich während dieses Vorganges entwickelt, und sie kalori-

metrisch zu messen. (Tatsächlich entspricht die alte Vorstellung des Phlogistons sehr nahe der Wärmemenge.) Aber statt des Kalorimeters benutzte Lavoisier die Wage, um die Erscheinung der Kalzination zu verfolgen, und fand, daß genau soviele Sauerstoff während der Kalzination eines Metalls verschwindet, als das Metall an Gewicht zunimmt. Er wandte Zinn, Blei und Quecksilber an.

Er begründete deshalb die Theorie, daß die Kalzination in einer Verbindung des Metalls mit Sauerstoff besteht, und bewies seine Theorie mit quantitativen Messungen. Mit dieser Theorie stimmte die alte Phlogiston-Hypothese, der jede quantitative Grundlage fehlte, nicht überein, und wurde deshalb verlassen.

Wie alle andere Wissenschaften ist die Chemie ursprünglich aus der Erforschung von Problemen aus der Praxis entstanden. Die Untersuchungen von Lavoisier über die Verbrennung, welche zu seiner Oxydationstheorie führten, wurden infolge einer öffentlich ausgeschriebenen Konkurrenz betreffs der besten Methode zur Beleuchtung der Stadt Paris angestellt. In seinen wissenschaftlichen Werken, erwähnt Le Chatelier, findet man nie eine Angabe über den Ursprung seiner Ideen, in seinen industriellen Notizen wimmelt es dagegen von Andeutungen über wissenschaftliche Untersuchungen, die ihm geeignet schienen, technische Schwierigkeiten zu heben.¹⁾

Die quantitative Benutzung der Wage ergab später die Atomtheorie von Dalton, deren Hauptkennzeichen das Gesetz der multiplen Proportionen ist. Diese Theorie war die Entwicklung der Atomhypothese von Demokritos, die der Wissenschaft schon etwa 2300 Jahre bekannt gewesen war.

Wie wir gesehen haben, haben Theorien eine höchst wichtige praktische Seite für die Ökonomie der experimentellen Arbeit. Die Arbeit eines Experimentators, der ohne den leitenden Einfluß einer Theorie die Beziehung zweier Faktoren zu finden sucht, die von Einfluß auf eine Erscheinung sind, läßt sich mit der Arbeit eines Ingenieurs vergleichen, der zwei Städte, die auf den entgegengesetzten Seiten einer Bergkette liegen, durch einen Tunnel miteinander verbinden will, und der den ganzen Berg abträgt, um sicher zu sein, die kürzeste und bequemste Verbindung zu finden. Der wissenschaftliche Arbeiter, der eine Theorie benutzt, bildet sich eine Meinung, welches der beste Weg zur Lösung des Problems sei. Er ist mit dem Ingenieur zu vergleichen, der durch vorhergehende Erwägungen eine Ansicht über die relative Lage der zwei Städte und der Bergkette gewonnen hat, und mit Hilfe seiner Instrumente die Richtung angibt, in der zu beiden Seiten des Berges seine Arbeiter das Tunnelloch

¹⁾ Le Chatelier: Leçons sur le carbone S. 287 und 289. Paris 1908.

bohren müssen. Wenn die Ansicht des Ingenieurs nicht ganz korrekt war, so werden die Richtungen, die er angegeben hat, sich in der Mitte des Berges nicht genau treffen, sondern die Achse des einen Bohrlochs wird einige Meter von der des anderen entfernt liegen. Dafür müssen hinterher kleine Korrekturen angebracht werden, indem man am Treffpunkt das Bohrloch erweitert.

Ebenso mögen die theoretischen Betrachtungen den wissenschaftlichen Arbeiter etwas abseits führen, sie müssen dann ein wenig korrigiert und verbessert werden. Aber mit Hilfe seiner quantitativen Messungen findet er das Naturgesetz, das die beiden zu prüfenden Faktoren verbindet. Um seine Theorie aufzubauen, muß der Forscher meistens zunächst eine Reihe vorläufiger Messungen anstellen, um eine leitende Hypothese zu gewinnen.

Aus dem, was wir gesagt haben, wird der außerordentliche Wert von Theorien klar hervorgehen. Aber man soll Theorien immer nur als ein Hilfsmittel betrachten, als ein Instrument, oder Werkzeug. Viele, denen die theoretische Arbeit nicht geläufig ist, geben der Meinung Ausdruck, daß eine Theorie den Charakter einer absoluten Wahrheit und Gewißheit haben müßte. Sie sprechen z. B. der Emissionstheorie des Lichtes den Wert ab, weil sie von der Schwingungstheorie des Lichtes abgelöst worden ist, und da sie hören, daß auch diese Theorie gestürzt ist und durch die elektromagnetische Lichttheorie ersetzt ist, so schütteln sie ihr Haupt und vertrauen uns an, daß sie es für besser hielten, die Zeit für die Ausarbeitung von Theorien zu sparen, und sie statt dessen für Versuche zu verwenden. Solche Leute wissen die fruchtbare Anwendung, die Newton der Emissionstheorie gab, nicht ihrem Werte nach zu schätzen, und ebensowenig die wunderbare Entwicklung, zu der die Undulationstheorie der Optik verhalf. Die Ansicht dieser Leute ist ebenso begründet wie die eines Handwerkers, der sein Werkzeug wegwirft, weil doch früher oder später verfeinerte Maschinen an die Stelle treten werden.

Wir hören auch recht oft die Ansicht, daß eine Theorie wenig oder keinen Wert hat, weil es möglich sein könnte, eine andere Theorie auf anderer Grundlage auszuarbeiten. Das ist gerade so gescheit, wie wenn man ein Instrument, das man besitzt, wegwerfen wollte, weil es vielleicht möglich sein könnte, ein besseres Instrument aus andrem Material zu bauen, ohne zu warten, bis es da ist und schneller oder besser arbeitet als das alte.

Wir haben den alten Vergleich zwischen einer Theorie und einem Instrument oder Werkzeug gezogen, wir könnten nun fragen: als was kann man sich eine Hypothese nach dieser Analogie vorstellen? Eine Hypothese kann mit einem Instrument verglichen werden, dessen Name auf die charak-

teristische Endung „skop“ ausgeht, z. B. Elektroskop, wenn die Theorie ein Instrument vorstellt, das auf „meter“ endigt, z. B. Elektrometer. Ein Elektroskop läßt uns erkennen, ob ein Körper mit freier Elektrizität geladen ist und weiter nichts. Ebenso hat die Hypothese eine qualitative Bedeutung und sagt nichts über die Quantität aus. Nun kann man ein Elektroskop so durcharbeiten, daß es ein Elektrometer wird, z. B. indem man hinter den Goldblättchen des Elektroskops eine Skala befestigt. Wir haben dann ein Hankelsches oder Exnersches Elektrometer vor uns. Diese sind absolut genommen ziemlich unvollkommen, aber tun ausgezeichnete Dienste für viele Zwecke. Das absolute Elektrometer und das Quadrantenelektrometer von Lord Kelvin können auch als sehr vervollkommnete Ausführungen des Goldblatt-Elektroskops angesehen werden.

In derselben Art ist es im allgemeinen möglich, eine Hypothese mittels quantitativer Messungen zu einer Theorie umzuarbeiten. Mit Hilfe der neuen Theorie nehmen wir große Reihen von Messungen auf dem neuen Felde vor und entdecken neue Beziehungen zwischen verschiedenen Faktoren oder neue Regeln, die zu neuen Vorstellungen, d. h. zu neuen Hypothesen führen. Diese können wiederum später zu Theorien ausgearbeitet werden, die mit der alten Theorie in Verbindung stehen, aus der sie sich entwickelt haben. Diese neuen Theorien können dann als Zweige der alten angesehen werden, und, indem wir in derselben Richtung weiter arbeiten, errichten wir ein System von Nebentheorien, die alle mit der Haupttheorie verbunden sind. Diese Entwicklung der theoretischen Systeme ist das Kennzeichen der modernen exakten Wissenschaft. Als Beispiel einer solchen Theorie, aus der sich Zweige in fast unbegrenzter Anzahl in verschiedenen Teilen der Physik und Chemie entwickelt haben, können wir die Theorie der Äquivalenz verschiedener Energieformen nennen, oder, wie sie gewöhnlich genannt wird, die mechanische Theorie der Wärme.

Die ursprüngliche Hypothese war hier äußerst einfach und kann in die Worte gefaßt werden: „Es ist unmöglich ein Perpetuum-Mobile zu konstruieren, d. i. eine Maschine, die Arbeit liefert ohne Energie irgendwelcher Art zu verbrauchen.“

Unter Carnots Händen entwickelte sich diese Hypothese zuerst wundervoll zu einer großen Theorie. Ebenso wie sein großer Landsmann Lavoisier, hatte der Genie-Offizier Carnot bei seinen Untersuchungen praktische Ziele im Auge: er wollte eine Theorie der Maschinen geben, die Wärme in Arbeit verwandeln, und deren Bedeutung damals von Jahr zu Jahr zunahm. Seine Arbeiten wurden vergessen und wir sehen Mayer dieselben Hypothesen wie Carnot anwenden und eine Theorie der Äquivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit daraus gestalten. Die Arbeit

Mayers wurde geringschätzig beurteilt und nur wenige Gelehrte beachteten sie. Ebenso erging es der gleichzeitigen Arbeit des dänischen Ingenieurs Colding. Aber hinter diesen Pionieren kam eine neue Reihe theoretischer Denker, vor allem Helmholtz, Kelvin, Maxwell und Clausius, die die Theorien Carnots und Mayers entwickelten, so daß ein theoretisches System emporwuchs, das jetzt die ganze wissenschaftliche Physik und einen großen Teil der Chemie beherrscht. Die bedeutendsten neuen Erweiterungen dieses Systems verdankt man van't Hoff und Gibbs für chemische Erscheinungen und Bartoli, Boltzmann, Wien und Planck für optische Erscheinungen.

Keine andere Arbeit hat ihren Charakter der modernen Wissenschaft so deutlich aufgeprägt, wie diese theoretische Entwicklung. Es ist daher ganz unbegreiflich, daß die Ansicht ausgesprochen werden und willige Zuhörer finden kann, daß man die theoretische Arbeit lieber bleiben lassen und nur Versuche sammeln und registrieren sollte. Diese Ansicht kann als ein Nachklang von Rousseaus Grundsätzen gelten, wonach der unzivilisierte Zustand für die Menschheit am besten sei.

Bei gewöhnlichen Untersuchungen ist der Phantasie oft eine nur beschränkte Rolle gegeben. Die Aufmerksamkeit ist fast ganz an die exakte Bestimmung des experimentellen Bodens geheftet. Wenn Daten in genügender Anzahl gesammelt sind, dann beginnt die theoretische Ausarbeitung. Dann ist die Hauptsache, die Ergebnisse verschiedener Versuche zu kombinieren und die gemeinschaftlichen und allgemeinen Züge herauszufinden, die zufälligen Besonderheiten aber auszuschneiden, die bei jedem Versuch als Folge der unvermeidlichen Fehler auftreten. Bei dieser Tätigkeit ist der Phantasie die wichtigste Rolle zuerteilt, da sie aus einer unendlichen Anzahl möglicher Kombinationen die einfachste und wahrscheinlichste herausgreifen muß. Oft sind die Experimente nicht genau genug, so daß zufällige Abweichungen das Gesetz ganz verdecken, das wir suchen. Wir können dann auf zwei verschiedenen Wegen vorgehen. Der rationellere ist, die Versuchsmethoden zu verbessern und insbesondere sehr genaue Instrumente zu konstruieren, so daß die Versuchsfehler auf einen niedrigen Wert reduziert werden. Aber bisweilen ist das unmöglich, besonders bei statistischen Arbeiten. Dann müssen wir die Anzahl der Beobachtungen vermehren. Wenn wir 40 Beobachtungen gesammelt haben, so ist der Versuchsfehler des Mittelwertes nur halb so groß, als der des Mittelwertes von zehn, und bei tausend Beobachtungen ist der Fehler nur ein Zehntel so groß wie bei zehn. Allgemein ist der Versuchsfehler des Mittelwertes umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl Beobachtungen. Natürlich ist es sehr mühsam, die Versuchsfehler auf diesem Wege zu reduzieren,

aber manchmal ist das die einzige anwendbare Methode. Wenn wir auf diese Weise ein reelles Gesetz gefunden haben, so wird sich in der Abweichung der beobachteten Mittelwerte von den mit Hilfe des Gesetzes berechneten eine Regelmäßigkeit kund tun, in der Art, daß diese Differenzen proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl Beobachtungen abnehmen.

Einige Naturgesetze scheinen exakt gültig zu sein. So sind z. B. Versuche ausgeführt worden, um die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes zu prüfen, zwischen den äußersten möglichen Grenzen; die Intensität des Stromes wechselte von dem niedrigsten Wert, den wir mit Hilfe eines Galvanometers noch genau messen können, bis zu den stärksten Intensitäten, die moderne elektrische Maschinen zu erreichen gestatten. Das Ergebnis war, daß keine Abweichung gefunden werden konnte, die die Versuchsfehler überstieg. Andre solche Gesetze sind z. B. Newtons Gesetz der Anziehung zwischen zwei materiellen Körpern, das entsprechende Gesetz von Coulomb für elektrische Quantitäten, Snells Gesetz der Brechung von Lichtstrahlen und die beiden Gesetze der Thermodynamik.

Aber es gibt eine andere Klasse von Gesetzen, die häufiger zu sein scheinen; sie gelten nur innerhalb bestimmter Grenzen. Als Beispiel eines solchen Gesetzes mag das von Boyle oder Mariotte angesehen werden. Dieses Gesetz besagt: Wenn wir eine gegebene Menge eines gasförmigen Stoffes, z. B. Sauerstoff, in ein Gefäß von variablem Volumen einschließen (z. B. in einen Zylinder, in dem ein Kolben geht), so ist der Druck des Gases dem Volumen des Gefäßes umgekehrt proportional. Das gilt für sehr niedrige Drucke, wie Rayleigh¹⁾ vor kurzem gezeigt hat, aber bei höheren Drucken treten merkliche Abweichungen auf. Die ersten Untersuchungen über Boyles Gesetz führten nicht zur Beobachtung dieser Abweichungen; daher bestand die Meinung, daß das Gesetz genau wäre. Weitere Untersuchungen, die im Anfange des 19. Jahrhundert von französischen Gelehrten ausgeführt wurden, zeigten Abweichungen, aber die Experimentatoren waren von der Genauigkeit des Boyleschen Gesetzes so überzeugt, daß sie die ziemlich unbedeutenden Abweichungen übersahen, die sie beobachtet hatten. Wenn wir nun ihre experimentellen Ergebnisse nachprüfen, so finden wir, daß fast alle beobachteten Abweichungen in dieselbe Richtung fallen, nämlich daß bei kleinen Volumen der beobachtete Druck kleiner als der berechnete war. In der Natur der Versuchsfehler liegt es nun, daß sie ebensoviel in die eine Richtung wie in die entgegengesetzte fallen. Fehler, die alle in eine Richtung fallen, nennen wir systematische Fehler, und sie sind einer bestimmten Ursache zuzuschreiben, die

¹⁾ Rayleigh, Z. f. phys. Ch. 37, 713, 1901. 41, 71, 1905. 42, 705, 1905.

stets in derselben Richtung wirkt. Da nun im vorliegenden Falle kein Grund für das Auftreten systematischer Fehler entdeckt werden kann, hätten die Untersucher des Boyleschen Gesetzes den Schluß ziehen können, daß es bei höherem Druck nicht mehr genau gilt. Genauere und ausgedehntere Arbeiten, besonders von Regnault, Natterer und Amagat zeigten wohl ausgeprägte Regelmäßigkeiten in diesen Abweichungen. So wurden die Forscher dazu geführt, ein neues Gesetz zu suchen, das bei äußerst niederen Drucken mit Boyles Gesetz zusammenfiel und andererseits bei hohen Drucken keine Abweichungen von den experimentellen Resultaten ergab. Ein solches Gesetz wurde von van der Waals gefunden und gab einen überraschenden Einblick in die physikalische Natur der Gase.

Aber weitere Untersuchungen brachten wiederum zutage, daß das Gesetz von van der Waals nicht alle Fälle umfaßt. Wenn das experimentelle Material weiter wächst, werden wahrscheinlich die allgemeinen Züge der Abweichungen vom van der Waalsschen Gesetz bald klar hervortreten, so daß ein neues Gesetz formuliert werden kann, mit dessen Hilfe wir noch mehr Herrschaft über die Natur gewinnen können, als wir jetzt besitzen.

In dieser Weise schreitet die theoretische Arbeit Schritt für Schritt vorwärts und vermehrt unsere Kenntnis der Natur. Wenn wir ein Gesetz gefunden haben, das gleich dem Boyleschen nur innerhalb gewisser Grenzen gilt, wäre es sehr unvernünftig zu sagen, daß es überhaupt keinen Wert hat. Viele der wunderbaren Anwendungen der Thermodynamik gründen sich auf die Annahme der Gültigkeit von Boyles Gesetz. Wir müssen die wahrscheinlichen Ursachen suchen, die die Unzulänglichkeit des fraglichen Gesetzes hervorbringen, von dem Abweichungen konstatiert sind, und müssen die notwendigen Korrekturen anbringen, von denen wir erwarten dürfen, daß sie sich mit der Zeit unter ein andres Gesetz fügen werden, das das ursprüngliche vervollständigt. In dieser Art geschieht der Fortschritt der Wissenschaft. Die theoretische Überlegung zeigt an, in welcher Richtung weitere Arbeit den größten Erfolg verspricht. Ohne ihre Hilfe wäre der Fortschritt sehr langsam oder sogar unmöglich.

Aber der Wert theoretischer Leistungen ist im allgemeinen nicht auf den Teil der Wissenschaft beschränkt, der direkt der Gegenstand der betreffenden Arbeit ist. Ohms Gesetz ist ein Beispiel, an dem wir sehen, wie Fouriers Sätze über Wärmeleitung mit wenig Abänderung zur Erklärung der Elektrizitätsleitung benutzt werden konnten. Aber dasselbe Gesetz gilt mit zweckmäßigen Anpassungen auch für die Diffusion gelöster Stoffe, z. B. Salze, in einem Lösungsmittel, z. B. Wasser. Hier strömt die gelöste Substanz von Stellen höherer zu Stellen niederer Konzentration, genau wie

die Wärme von Stellen höherer zu Stellen niederer Temperatur fließt, oder wie die Elektrizität von Stellen höheren zu Stellen niederen Potentials fließt. Das entsprechende Diffusionsgesetz heißt nach seinem Entdecker das Ficksche Gesetz, und hat genau dieselbe Form wie Fouriers und Ohms Gesetze.

Ferner beschränkt sich der Nutzen theoretischer Untersuchungen nicht auf die Wissenschaft, in der sie ausgeführt sind. Die Mathematik war schon im Altertume zu einer hohen Stufe entwickelt, und die Astronomie konnte ihre Früchte genießen und sich auf diese Weise früh entwickeln. Mathematische und astronomische Kenntnisse gaben Galilei die Fähigkeit, das Fundament der rationellen Mechanik zu legen. Das Gebiet der Physik erstreckt sich viel weiter als das der Mechanik, und sie benutzt auf ihrem eigenen Gebiet die Ergebnisse mechanischer Forschung, z. B. der Potentialtheorie, so daß sie sich nach demselben Plan entwickelt. Die Chemie ist eine noch extensivere Wissenschaft als die Physik, sie hat die Gesetze der Thermodynamik übernommen, hat sie zur Erklärung chemischer Erscheinungen benutzt und so in den letzten 25 Jahren eine theoretische Basis von der ausgedehntesten Bedeutung gewonnen. Ebenso haben die biologischen Wissenschaften, die mit noch viel komplizierteren Erscheinungen zu tun haben als die Chemie, moderne theoretische Methoden von der Chemie übernommen und haben so in der letzten Zeit Fortschritte gemacht, die das allerbeste versprechen.

Der Zusammenhang aller Zweige der Naturwissenschaft ist nirgends so deutlich wie in dem Gebiet der theoretischen Forschung. Alle diese Wissenschaften haben hohes Interesse an der theoretischen Arbeit, die jetzt innerhalb der Chemie vor sich geht. Sie hebt nicht nur die Chemie auf ein höheres wissenschaftliches Niveau, sondern wir dürfen auch wohlbegründete Hoffnung hegen, daß sie dem Fortschritt der Nachbarwissenschaften zugute kommen wird, besonders der Biologie, die für die Entwicklung der Menschheit die größte Bedeutung hat.

2. Kapitel: Ältere Theorien in der Chemie.

Das Altertum hatte eine große Antipathie gegen das Experimentieren. Es galt für unwürdig des freien Mannes, und für eine Beschäftigung des Sklaven. Dagegen stand die philosophische Betrachtung in hohem Ansehen. Daher war wenig Wahrscheinlichkeit für Ausarbeitung von Theorien vorhanden, während Hypothesen blühten. Dieser Zug kommt recht klar in den Arbeiten von Archimedes zum Vorschein, der das Prinzip erkannte, daß

ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper scheinbar ebensoviel an Gewicht verliert, wie die Menge der Flüssigkeit wiegt, die von dem eingetauchten Körper verdrängt wird. Er benutzte dieses Prinzip, um an einem Kranze das, was wir jetzt das spezifische Gewicht nennen würden, zu bestimmen, und zeigte auf diese Weise, daß er nicht aus reinem Golde gemacht war. Indessen entschuldigt er sich, daß er eine experimentelle Untersuchung ausgeführt hat, also eine Arbeit sehr inferiorer Natur.

Schon etwa 500 Jahre v. Chr. G. führte Empedokles die Vorstellung ein, daß alles aus vier Elementen besteht: Erde, Wasser, Luft und Feuer. Diese Elemente der antiken Zeit entsprechen eher dem, was wir jetzt Aggregatzustände nennen, wenn wir das Feuer ausnehmen, das gleichbedeutend mit heißen Gasen ist. Dementsprechend behaupteten Plato und Aristoteles, daß die Elemente ineinander verwandelt werden können. Zum Beispiel lesen wir im Timaios folgende Stelle: „Wir sehen das, was wir Wasser nennen, zu Stein und Erde werden, durch Kondensation, wie uns scheint, und zu Wind und Luft durch Zerteilung. Brennende Luft wird zu Feuer, aber dieses, verdichtet und ausgelöscht, nimmt wieder die Form von Luft an, die Luft geht zusammen und wird dicht in Wolken und Nebel, daraus wieder, durch noch weitere Vereinigung, wird fließendes Wasser. Aus dem Wasser schließlich, entstehen wieder Steine und Erde.“ Mit einfacheren Worten: Man hatte beobachtet, daß bei der Abkühlung heißer Gase („Feuer“) kalte Gase („Luft“) entstehen, und daß man bei der Kondensation feuchter Luft Wassertropfen erhält, die man zu gewöhnlichem Wasser sammeln kann. Andererseits setzen sich aus Wasser feste Körper ab, die vorher darin suspendiert oder gelöst waren. Die alten Philosophen betrachteten offenbar nur die Qualitäten der Körper, und die natürliche Konsequenz davon war die Hypothese der Verwandlung eines Elementes in ein andres. Diese Hypothese beherrscht die alchemistischen Vorstellungen von der Natur der Stoffe. Auch die Phlogiston-Hypothese ist nur eine Abart der Transmutations-Hypothese. Indem man ein etwas, das man Phlogiston nannte, den Metall„kalken“ (oxyden) zufügte, gewann man die Metalle selbst. Kohle enthielt viel Phlogiston. Wenn man also einen Metallkalk mit Kohle erhitzte, so verband er sich mit dem Phlogiston der Kohle und Metall war das Produkt. Der häufig gemachten Beobachtung, daß die Kalzination, d. i. die Austreibung des Phlogistons, von einer Gewichtszunahme begleitet ist, wurde keine Aufmerksamkeit geschenkt.

Indessen hat der antike Philosoph Empedokles mit rein philosophischen Überlegungen einen Standpunkt erreicht, der der modernen Kritik Stand hält. An Stelle der gebräuchlichen Lehre, die sich auf die Beobachtungen des gewöhnlichen Lebens stützt, daß alles vernichtet werden

kann und einen Anfang und ein Ende hat, stellte er den Satz auf, daß „nichts aus nichts gemacht werden kann und daß es unmöglich ist, irgend etwas zu vernichten. Alles was in der Welt geschieht, besteht in einer Veränderung der Mischung und Form und in der Trennung der Körper.“ In der Tat ist es auch viel schwieriger sich vorzustellen, daß Materie vernichtet wird oder aus nichts entsteht, als daß neu auftretende Erscheinungsformen der Materie durch Umwandlung von früheren Formen derselben Materie zum Vorschein kommen. In den Sagen der verschiedenen Völker über die Entstehung der Welt findet man auch regelmäßig den Gedanken ausgesprochen, daß die Materie ursprünglich da war, gewöhnlich in ungeordneter Form („Chaos“). Die „Weltschöpfung“ bestand in einer Trennung der gemischten Materialien und in einer Formgebung. Diese Ansicht beherrscht auch die griechischen und indischen Philosophen, sowie die Philosophen und Naturforscher der neueren Zeit. Bei van Helmont (1577—1644) finden wir den durch zahlreiche Versuche und speziell durch Wägungen erhärteten Satz, daß die „Substanz nichts verleiure“, sondern nur ihre Gestalt ändert.

Wir finden auch, daß John Mayow in der Mitte des 17. Jahrhunderts den Gedanken aussprach, daß die atmosphärische Luft einen Stoff enthält, der auch im Salpeter zugegen ist und der sich mit den Metallen verbindet, um die Kalke zu bilden. Derselbe Stoff ist für die Atmung notwendig und verwandelt venöses Blut in arterielles. Mayow starb 1679 im Alter von nur 34 Jahren, was wahrscheinlich der Grund war, daß er seinen Ideen keine größere Verbreitung erwerben konnte. Sie wurden schnell vergessen, aber ein Jahrhundert später entdeckte und befestigte Lavoisier dieselben Grundsätze von neuem und brachte die phlogistische Hypothese zu Fall. In der Tat finden wir, daß Lavoisier die Wage zu quantitativen Untersuchungen anwandte¹⁾, und er fand, daß bei der Oxydation eines Metalls durch Luft in einem geschlossenen Gefäß das Gewicht konstant blieb, d. h. „nichts kann geschaffen werden und bei jedem Vorgang ist gleichviel Substanz (Quantität der Materie) vorhanden, bevor und nachdem der Prozeß vor sich gegangen ist. Es gibt nur eine Verwandlung

¹⁾ Wie wir gesehen haben, hatte schon Archimedes die Wage gelegentlich zu quantitativen Untersuchungen benutzt. Der Archimedische Versuch wurde im Mittelalter sehr bewundert und die arabischen Gelehrten beschreiben mit Vorliebe wie man mit Hilfe von Wägungen nach Archimedes' Vorgang entscheiden kann wie eine aus zwei bekannten Metallen bestehende Legierung quantitativ zusammengesetzt ist. Da diese Methode als der Höhepunkt der „Scheidekunst“ galt, die mit der Chemie als identisch oft angesehen wurde, so findet man auch in den arabischen Schriften die Wage als das „Werkzeug des Chemikers“ charakterisiert.

oder Modifikation der Materie.“¹⁾ Die Worte haben eine ganz auffallende Ähnlichkeit mit denen, die Empedokles gebrauchte und sie enthalten das Gesetz der „Erhaltung der Materie“, das, wie man später erkannte, alle Naturerscheinungen beherrscht. Aber es besteht auch ein großer Unterschied zwischen Empedokles und Lavoisier. Empedokles gab keine Anweisung, wie man die Quantität der Materie messen sollte, seine Idee war nur verschwommen und philosophisch. Lavoisier dagegen führte die Wage zur Messung der Quantität der Materie ein und zeigte durch Experimente mit verschiedenen Körpern, wie Schwefel, Phosphor, Quecksilber, Blei und Zinn, daß sein Gesetz innerhalb der Versuchsfehler genau war. Wir dürfen deswegen sagen, daß Lavoisier die bewunderungswürdige Hypothese von Empedokles in eine wissenschaftliche Theorie umwandelte, die von da an die wissenschaftliche Physik und Chemie beherrscht hat. Jede Analyse liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit von Lavoisiers Ableitungen.

In neuerer Zeit sind einige Untersuchungen unternommen worden, besonders von Landolt²⁾ und Heydweiller³⁾, die zu zeigen scheinen, daß bei gewissen chemischen Prozessen sehr leichte Abweichungen von Lavoisiers Gesetz beobachtet werden können. Darauf hin sieht man bisweilen die Ansicht auftauchen, es sei durch diese Versuche bewiesen, daß die „Quantität der Materie“ nicht vollkommen unveränderlich sei, sondern daß kleine Mengen Substanz aus nichts (oder Äther) entstehen oder umgekehrt verschwinden könnten. Im unendlichen Lauf der Zeit hätte sich ein solcher Prozeß beliebig viele Male wiederholen können, und so wäre es denkbar, daß allmählich alle jetzt vorhandene Materie aus nichts (oder Äther) entstanden sei. Diesem phantastischen Gedanken wird jedoch der Boden durch die jüngste Veröffentlichung von Landolt entzogen, in der er nach einer kritischen Sichtung seines großen Materials zum Schluß kommt, daß die von ihm beobachteten Gewichtsänderungen als auf Versuchsfehlern beruhend, die hauptsächlich von geringen Temperaturänderungen herrührten, angesehen werden können.⁴⁾ Ohne Zweifel gilt ähnliches für die Beobachtungen von Heydweiller. Natürlicherweise können die Anhänger der „Schöpfungs-Theorie“ ihre Ansicht immer damit verteidigen, daß Gewichtsänderungen, die unterhalb der beobachtbaren Quantitäten liegen, nicht als unmöglich nachgewiesen sind. Diese „Denkweise“

¹⁾ Lavoisier, *Traité de Chimie*. Oeuvres Bd. 1, 101.

²⁾ Landolt, *Z. f. phys. Ch.* 12, 1, 1893.

³⁾ Heydweiller, *Phys. Z.* 1, 527, 1900. 3, 425, 1902. *Ann. d. Ph.* (4) 5, 394, 1901.

⁴⁾ Landolt, *Sitzber. d. Berl. Ak. d. Wiss.* 1908, S. 354—387.

hat nichts mit Naturwissenschaft zu tun, und es ist genügend, sie erwähnt zu haben.

Ebenso wie Empedokles die Hypothese ausgesprochen hat, die später durch Lavoisiers quantitative Untersuchungen zu einer Theorie entwickelt wurde, so hatte die Daltonsche Theorie der multiplen Proportionen einen Vorläufer in der Hypothese des Philosophen Demokritos. Dieser merkwürdige Mann sprach die Meinung aus, daß die Körper aus unbestimmbar kleinen, unteilbaren Partikeln aufgebaut sind, die er Atome nannte. Sie unterscheiden sich durch ihre Form und Größe und geben auch verschiedene Produkte durch ihre verschiedene Aneinanderlagerung. Diese kühne Konzeption blieb an 2300 Jahre im hypothetischen Zustand, da keine quantitativen Schlüsse daraus gezogen wurden, bis zum Auftreten Daltons. Es scheint, als ob die Idee von Demokritos mehr Anhänger gefunden hat als die einfacher aussehende Idee, nach der alles endlos geteilt werden kann, und die von den meisten rein philosophischen Forschern vorgezogen wurde.

Die atomistische Hypothese von Demokritos wurde um das Jahr 1650 von dem Physiker Gassendi zu neuem Leben erweckt. Sie wurde dann auch von so hervorragenden Autoritäten der Physik und Chemie wie Newton und Boyle angenommen. Boyle hat das große Verdienst, dem Begriff „Element“ einen exakteren Sinn gegeben zu haben, der dem heutigen fast genau entspricht und einen großen Vorzug vor dem schwebenden antiken Begriff hat, wie er sich in Aristoteles' Werken findet. Boyle unterzog die Ansichten des Aristoteles und der Alchimisten einer Kritik und zeigte, daß nur die unteilbaren Bestandteile der Materie Elemente genannt werden dürften, nicht aber z. B. ihre veränderlichen Eigenschaften. Nach Boyles Ansicht bestehen diese Elemente aus winzigen Partikeln, die einander anziehen und durch Vereinigung die verschiedenen chemischen Verbindungen bilden.

In der Geschichte der Chemie spielten die Körper, die wir Säuren, Basen und Salze nennen, immer eine sehr wichtige Rolle. Diese Körper reagieren regelmäßiger als andere Stoffe, und bei den Reaktionen bilden sich gewöhnlich andere Körper derselben Klasse. Daher gehörten diese Substanzen, die in der anorganischen Natur häufig anzutreffen sind oder leicht aus Naturprodukten gewonnen werden können, zu den ersten, die chemisch erforscht wurden. Richter studierte¹⁾ die Gesetze, nach denen sich Säuren und Basen neutralisieren, wobei sich Salze bilden. Er fand, daß sich die Säuren und Basen stets in konstanten, sogenannten „stöchio-

¹⁾ Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente .
Breslau 1792—1794.

ien“ Verhältnissen verbinden. Richter stellte auch den Satz auf: gleiche Mengen derselben Säure von verschiedenen Mengen zweier ährerer Basen neutral gemacht werden, so sind die letzteren einäquivalent und vice versa. Man findet nach Richter dieselben äntzahlen für verschiedene Basen, gleichgültig ob man Salpeterälz- oder Schwefelsäure oder irgendeine andre Säure benutzt.

Der schwedische Chemiker Scheele hatte entdeckt, daß manche (Eisen, Kupfer und Quecksilber) verschiedenen Oxydationsgraden ärfen sind. Richter leitete daraus den Schluß ab, daß die Mengen äie die verschiedenen Oxyde in ihren Salzen gebunden halten, den Sauerstoff proportional sind, den die Oxyde enthalten. Von hier ä er natürlicherweise zu der Ansicht, daß die zwei Oxyde des Eisens Quecksilbers Sauerstoff in je zwei konstanten Verhältnissen enthalten.

Diese Eigentümlichkeit der konstanten Proportionen ist charakterä für die Chemie im Gegensatz zur Physik, wo der einfachere konche und schrittweise Übergang vorherrscht, z. B. bei Mischungen kohol und Wasser. Deshalb wird es uns nicht verwunderlich äri, daß ein Chemiker wie Berthollet, der mit der höher äntphysikalischen Wissenschaft wohl vertraut war, der Meinung anäaß chemische Verbindungen, z. B. Quecksilbernitrate, sich genau ämischungen verhalten, so daß die darin enthaltenen Elemente konch variiert werden können. (Richters Arbeiten waren damals äiniglich bekannt.) Ein Landsmann Berthollets, Proust, war eifriger äer der atomistischen Theorie und sprach die Ansicht aus, daß äbindungen eine ganz konstante Zusammensetzung haben müssen, äurch Zusammenschließung von einer bestimmten Zahl verschiedener von gegebenem Gewicht zustande kommen. Seine Analysen, die ärtze seiner Schlüsse anführte, „waren häufig sehr schlecht und äer Zusammensetzung von Körpern an, die nie existiert haben“.1) Daß Dalton den Sieg über Berthollet errangen, beruhte nicht soviel ä Beweiskraft ihrer Arbeiten, als vielmehr auf der allgemeinen äaft der atomistischen Ansichten. Proust prüfte die Angaben von ället über Verbindungen von veränderlicher Zusammensetzung und äaß sein Landsmann mit Mischungen und nicht mit definierten ähen Verbindungen gearbeitet hatte. Berthollets glänzende Ideen ägen später neues Leben durch die Untersuchungen der norwegischen äer Guldberg und Waage und ihr Gesetz der chemischen Massenä.

Proust war dicht bei der Entdeckung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Wenn er z. B. bei seinen Versuchen über die zwei Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff oder der zwei ihm bekannten Sulfiden des Eisens die Mengen Sauerstoff ausgerechnet hätte, die mit einer Gewichts-Einheit Zinn in den beiden Oxyden verbunden sind, oder die Mengen Schwefel, die mit einer Gewichts-Einheit Eisen in den beiden Sulfiden verbunden sind, so wäre er wahrscheinlich zu der Entdeckung des Gesetzes geführt worden, das jetzt Daltons Namen trägt. Dieser englische Physiker und Chemiker beschäftigte sich mit dem Verhalten der Gase in der Atmosphäre¹⁾, und kam dadurch zu Versuchen, das relative Gewicht zu erforschen, mit dem diese Gase und andre Elemente in ihre Verbindungen eingehen. Seine Experimente waren nicht sehr genau, wie wir aus seinen Tabellen sehen werden, aber seine Begabung für Abstraktion führte ihn den richtigen Weg. Wenn wir die modernen Zeichen benutzen, die Berzelius in die Chemie eingeführt hat (und gegen die Dalton merkwürdig genug stark opponierte, zugunsten seiner eigenen viel unbequemerer Symbole), und wenn N 4 Gewichtsteile Stickstoff vorstellt, O 5,66 Sauerstoff, H 1 Wasserstoff, C 4,5 Kohlenstoff und S 17 Schwefel, so stellte Dalton als Resultat seiner Experimente hin (1803), daß folgende Verbindungen die gegebene Zusammensetzung hätten:

Oxydiertes Stickgas	N_2O	Ammoniak	NH
Salpeter-Gas	NO	Kohlenoxyd	CO
Salpetrische Säure	N_2O_3	Kohlensäure	CO_2
Salpetersäure	NO_2	Schweflichte Säure	SO
Wasser	HO	Schwefelsäure	SO_2
Sumpfgas	CH_4	Ölbildendes Gas	CH

Es ist leicht zu sehen, daß diese Daten ziemlich große Versuchsfehler enthalten, wenn wir sie mit unseren jetzigen Kenntnissen über die wahre Zusammensetzung dieser Stoffe vergleichen. Später (1808) verbesserte Dalton seine Tabellen und setzte das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 7 statt 5,66 und das des Kohlenstoffs gleich 5 statt 4,5, aber sie waren noch weit davon entfernt, genau zu sein. „Trotzdem“, bemerkt Roscoe mit Recht in seinem Buch über Dalton, „ungeachtet seiner rohen Versuchsmethoden, stehen Daltons Resultate den größten Merksteinen unserer Wissenschaft gleich.“ Die allgemeine undeutliche Hypothese von Demokritos hatte hier eine konkrete Form angenommen, und

¹⁾ Vgl. Roscoe u. Harden. Die Entstehung der Daltonschen Atomhypothese. (Monographien z. Geschichte d. Chemie, herausg. von Kahlbaum, Heft 2. Leipzig 1898).

war in eine Theorie verwandelt, mit deren Hilfe wir die relativen Quantitäten der chemischen Elemente berechnen können, die in ihre Verbindungen eingehen. Die Atome der chemischen Elemente haben Gewichte, die Zahlen proportional sind, die in Atomgewichts-Tabellen enthalten sind, und chemische Verbindungen bestehen aus Atomgruppen, deren jede eine bestimmte ganze Zahl, in der anorganischen Chemie eine kleine Zahl, Atome einer Art samt einer bestimmten ganzen Zahl Atome einer zweiten Art, weiter einer dritten u. s. f. enthält. Da die Anzahl Atome in chemischen Verbindungen nur wie einfache ganze Zahlen wechselt, so kann es keinen kontinuierlichen Übergang zwischen zwei Verbindungen derselben Elemente geben. Die Mengen eines Elementes, die mit der Gewichtseinheit eines anderen Elementes verbunden sind, stehen deshalb im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

Die Daltonsche Theorie zeigte sich bald vom größten Wert für die chemische Wissenschaft und wurde durch das schnell wachsende experimentelle Material bestätigt, das vor allem von dem großen Führer der Chemie in jener Zeit, Berzelius, beigebracht wurde. Er bestimmte die Atomgewichte mit großer Genauigkeit, so daß sie von jener Zeit bis heute fast unverändert geblieben sind.

Bei der Reaktion zwischen Säuren und Basen fand Wollaston das Gesetz von den multiplen Proportionen wieder. So machte er z. B. einen Versuch mit Natriumbikarbonat, wovon er zwei gleiche Mengen nahm und die eine ausglühte, wodurch Natriumkarbonat entstand. Er brachte die beiden Mengen in zwei Gasmeßröhren über Quecksilber, setzte Salzsäure in Überschuß hinzu und maß die dabei entwickelte Kohlensäure. Die ausgeglühte Probe enthielt gerade halb so viel Kohlensäure wie die nicht ausgeglühte. Ähnliche Versuche stellte er mit den verschiedenen Salzen von Kalium mit Oxalsäure an und fand das Gesetz der multiplen Proportionen sehr genau bestätigt. Ohne Zweifel waren die so ausgeführten leichten Analysen sehr genau.

Aus der Daltonschen Theorie folgt, daß die Atomgewichte der Elemente diskrete Zahlen sind, zwischen denen kein kontinuierlicher Übergang existiert. Prout sprach den Gedanken aus, daß wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit gesetzt wird, die anderen Atomgewichte ganze Zahlen sind, so daß man sich die Atome möglicherweise alle aus Wasserstoff-Atomen aufgebaut denken könnte. Schon die Arbeiten von Berzelius zeigten die Unhaltbarkeit der Proutischen Hypothese, aber trotzdem erschien sie so verlockend vom philosophischen Standpunkt, daß viele Forscher sie zu bestätigen versucht haben. In der Tat sind viele Atomgewichte nur wenig von ganzen Zahlen verschieden, wenn wir das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit annehmen. Aber die sehr genau

Bestimmungen von Stas, und in neuerer Zeit von Lord Rayleigh¹⁾ und anderen, beweisen mit Gewißheit, daß die Atomgewichte von Chlor und Sauerstoff nicht mit Prouts Hypothese in Übereinstimmung gebracht werden können.

Eine sehr originelle Begründung einer ähnlichen Hypothese hat vor etwa 30 Jahren Lockyer²⁾ mit astronomischen Gründen gegeben. Die Spektren der heißesten Sterne scheinen darauf hinzudeuten, daß dieselben hauptsächlich aus Wasserstoff bestehen. Andererseits zeigt das Spektrum der Sonne und anderer Himmelskörper, die nicht zu der heißesten Sternklasse gehören, die Wasserstofflinien sehr geschwächt und von den Linien vieler anderer Elemente begleitet. Nun ist es natürlich, anzunehmen, und die Annahme wird durch die Spektralanalyse der Sterne bestätigt, daß die Materie ziemlich gleichförmig im Universum verbreitet ist. Daraus leitet Sir Norman Lockyer die Idee her, daß bei sehr hoher Temperatur alle Elemente in Wasserstoffatome zerfallen. Aber die neueren Untersuchungen scheinen zu zeigen, daß Sterne, die noch heißer als die Wasserstoffsterne sind, hauptsächlich das neuentdeckte Element Helium enthalten. In den Gasnebeln des Himmels, welche den Urstoff enthalten sollten, findet man außer Wasserstoff und Helium noch ein anderes Element, das sogenannte Nebulium, das durch einige in den Spektren irdischer Körper nicht wiedergefundene Linien gekennzeichnet ist. Darum scheinen Lockyers Gedanken nicht durchführbar zu sein. Das Daltonsche Gesetz setzt voraus, daß die chemischen Elemente nicht ineinander verwandelbar seien, ein Gesetz, das als dasjenige der „Erhaltung der Elemente“ bezeichnet wird. Es hat viel Mühe gekostet, bis man soweit kam, daß dieses Gesetz anerkannt wurde. Die Alchemisten nahmen meistens als selbstverständlich an, daß die Metalle ineinander verwandelt („transmutiert“) werden können. Schon zu Gebors Zeiten (im achten Jahrhundert) traten Zweifel an der Möglichkeit der Transmutation hervor, wie man aus seinen Bemühungen diese Zweifel zu widerlegen ersehen kann.³⁾ van Helmont war ein überzeugter Anhänger der Transmutationslehre. Boyle (1627—1691) glaubte, daß seine chemischen Elemente aus ein und demselben Urstoff aufgebaut seien. Zu seiner Zeit trat jedoch der Umschwung in den Ansichten ein. Die meisten Chemiker sprachen sich im 18. Jahrhundert gegen die Transmutation aus, und nach Lavoisiers Auftreten war diese Lehre ganz

¹⁾ Rayleigh, Z. f. phys. Ch. 42, 705, 1905.

²⁾ Lockyer, Beibl 3, 88 (1879). (Vollständige Übersetzung). Lockyer hat seine Ansichten in dieser Frage in einer Spezialarbeit „Inorganic Evolution“. London 1900 mit grosser Ausführlichkeit entwickelt.

³⁾ Vgl. Berthelot: Les origines de l'alchimie, S. 288. Paris 1885.

aufgegeben. Dies galt bis zu den letzten Jahren, bis Ramsay und Soddy¹⁾ nachwiesen, daß Radium von selbst in Helium zerfällt, eine Entdeckung, die durch viele Untersuchungen bestätigt worden ist. Später wollten Ramsay und Cameron gefunden haben, daß bei der Einwirkung von Radiumemanation auf Wasser auch Neon und Argon entstehen, bei Anwesenheit von Kupfer sollten außerdem Lithium und wahrscheinlich Natrium und Kalzium sich bilden. Diese Behauptung hat sich bei näheren Untersuchungen nicht bestätigt; außer Helium fanden Ramsay und Cameron nur Neon unter den Produkten der Einwirkung von Radiumemanation auf Wasser. Die Bildung von Lithium aus Kupfersulfatlösung wird als zweifelhaft hingestellt.²⁾ Curie und Gleditsch³⁾ bewiesen ebenfalls, daß Lithium bei der Einwirkung von Radiumemanation auf Kupfersulfatlösungen nicht entsteht. Rutherford und Royds⁴⁾ ziehen auch die Bildung von Neon unter ähnlichen Umständen in Zweifel. Außerdem wissen wir durch Untersuchungen der letzten zehn Jahre, daß die radioaktiven Elemente Uranium, Thorium und ihre Zerfallprodukte sich ineinander umsetzen (vgl. unten Ende von Kap. VIII). Von dem Gesetz der Erhaltung der Elemente haben wir also jetzt eine sonderbare Ausnahme zu verzeichnen, welche die radioaktiven Elemente, sowie Helium (und vielleicht die anderen Edelgase) betrifft, welche Körper in vielen Beziehungen von den anderen abweichen.

3. Existenz der Hydrate in Lösung.

Die Erfahrung hat dem experimentierenden Chemiker gezeigt, daß zwischen den verschiedenen chemischen Elementen, und dasselbe kann von den Verbindungen gesagt werden, keine kontinuierlichen und schrittweisen Übergänge möglich sind. Dieser Gedanke ist den Chemikern so in Fleisch und Blut übergegangen, daß sie im Gebiet der physikalischen Chemie oft dort Diskontinuitäten sehen wollten, wo eine genauere Untersuchung nichts dergleichen hat finden können.

Die ausgedehntesten Untersuchungen dieser Art erstrecken sich auf wässrige Lösungen, und ihre Tendenz war zu zeigen, daß manche Eigen-

¹⁾ Ramsay und Soddy: Phys. Z. 4, 651, 1903.

²⁾ Cameron und Ramsay: Journal of the Chem. Soc. 91, 1593, 1907 und 93, 992, 1908.

³⁾ Curie und Gleditsch, Compt. rend. 147, 345, 1908.

⁴⁾ Rutherford und Royds, Phil. Mag. (6) 16, 818, 1908.

schaften einer Lösung eine diskontinuierliche Änderung an gewissen Punkten erleiden, die Mischungen einer bestimmten Menge Wasser mit einer gegebenen Quantität des gelösten Stoffes entsprechen. Diese Mischungen lassen sich durch bestimmte Molekularformeln (Substanz + $n\text{H}_2\text{O}$) ausdrücken, und die Untersuchenden nahmen an, daß diese Hydrate in Lösung existieren.

Diese Ansicht hat den Namen „Hydrat-Theorie der Lösungen“ erhalten und ist von hervorragenden Chemikern befürwortet worden, unter anderen eifrig von Mendelejeff, und verdient daher wohl eine nähere Prüfung. Mendelejeff¹⁾ untersuchte das spezifische Gewicht von Schwefel-

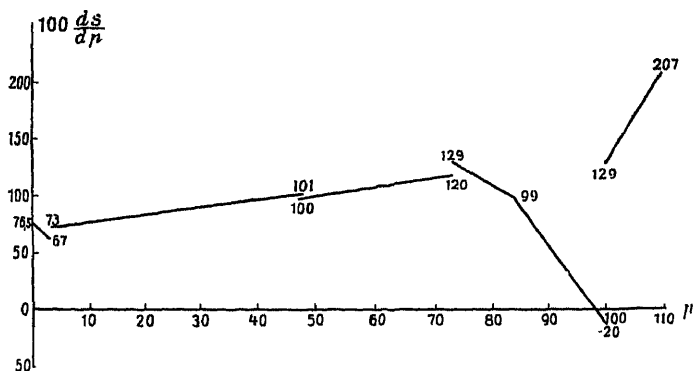


Fig. 1. Spezifisches Gewicht von Schwefelsäure-Lösungen nach Mendelejeff.

säure-Lösungen. Wie allgemein bekannt, wächst es mit der Konzentration in Gewichtsprozenten. Mendelejeff berechnete den prozentischen Zuwachs $\frac{ds}{dp}$ aus seinen Bestimmungen und fand folgende Gleichungen, die in obenstehendem Diagramm geometrisch dargestellt sind:

$$\begin{aligned}
 100 \frac{ds}{dp} &= -651 + 7,8 \, p \quad (p = 100-110\%) \\
 &= 728,76 - 7,49 \, p \quad (p = 84-100, n = 0-1) \\
 &= 326,7 - 2,71 \, p \quad (p = 73-84, n = 1-2) \\
 &= 61,9 + 0,8 \, p \quad (p = 47,5-73, n = 2-6) \\
 &= 71,2 + 0,41 \, p \quad (p = 3,5-47,5, n = 6-150) \\
 &= 76,5 - 2,65 \, p \quad (p = 0-3,5, n = 150-8)
 \end{aligned}$$

Wie wir aus den Gleichungen und besser noch aus dem Diagramm sehen, stellte Mendelejeff diesen Zuwachs durch sechs verschiedene gerade Linien dar, die keine Kontinuität an ihren Treffpunkten zeigen. Daraus

¹⁾ Mendelejeff, Z. f. phys. Ch. 1, 275, 1887. Mendelejeffs Originalkurve stellt seine Zahlen nicht sehr genau dar, ich habe deshalb die Kurve nach seinen Gleichungen neu konstruiert und gebe sie hier.

schloß er, daß die Lösungen, bei denen diese Diskontinuitäten eintreten, chemische Verbindungen von Schwefelsäure und Wasser darstellen, und ihre Zusammensetzung wäre: H_2SO_4 ; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + 150\text{H}_2\text{O}$. Wenn p, d. h. die Konzentration der Schwefelsäure, größer als hundert (Prozent) ist, so stellt das eine Lösung von SO_3 in H_2SO_4 dar. Eine nähere Betrachtung der Kurve lehrt, daß die Diskontinuität bei $p = 47,5$ (entsprechend $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) sehr unbedeutend ist, so daß es unrichtig wäre, irgendwelche Schlüsse aus ihrer Existenz zu ziehen. Das gleiche kann von der Diskontinuität bei $p = 3,5$ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 150\text{H}_2\text{O}$) gesagt werden. Es bleiben nur die Hydrate H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen können wir in fester Form darstellen, und es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß sie auch in Lösung existieren, mag sein in teilweise dissoziiertem Zustand. Deshalb führt die mühsame Analyse Mendelejeffs nur zu der Wahrscheinlichkeit, daß diese beiden Hydrate und H_2SO_4 teilweise in Lösung existieren. Um sichere Resultate zu gewinnen, müssen wir andere Eigenschaften der Schwefelsäure-Lösungen untersuchen, wie z. B. ihre elektrische Leitfähigkeit und ihren Gefrierpunkt.

Erstere Eigenschaft betreffend hat F. Kohlrausch¹⁾ sehr genaue Bestimmungen bei 18° C gemacht, die hier folgen.

% H_2SO_4	Leitföh.	% H_2SO_4	Leitföh.
1	0,0429	75	0,1421
5	0,1952	80	0,1032
10	0,3662	84	0,0915
20	0,6108	86	0,0926
30	0,6912	90	0,1005
40	0,6361	92	0,1030
50	0,5055	94	0,1001
60	0,3487	96	0,0885
70	0,2016	99,4	0,0080

Wir sehen hier vier verschiedene Lösungen mit charakteristischen Kennzeichen, nämlich 2 Maxima bei 30 und 92% und 2 Minima bei 84 und nahezu 100. (W. Kohlrausch²⁾ fand, daß das letzte Minimum auf 99,75% fällt.) Die zwei Minima markieren die Hydrate $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und H_2SO_4 , deren Existenz daher sehr wahrscheinlich ist. Die beiden Maxima fallen nahe mit den Hydraten $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$ (30,4%) und $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (91,6%) zusammen. Nun hat F. Kohlrausch die Regel aufgestellt, daß reine chemische Verbindungen eine geringere Leitfähigkeit haben, als Lösungen. Des-

¹⁾ F. Kohlrausch. Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 26, 161 1885.

²⁾ W. Kohlrausch. Ann. d. Phys. u. Ch. (3) 17, 69, 1882.

halb scheint es sehr wahrscheinlich, daß beide Minima der elektrischen Leitfähigkeit chemischen Verbindungen entsprechen. Eine ähnliche Regel für Maxima der Leitfähigkeit gibt es nicht, und wir haben daher keinen Grund, aus der Leitfähigkeit zu schließen, daß Verbindungen wie $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in flüssiger Form existieren. Für $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 + 150\text{H}_2\text{O}$ (bei 73% und 3,5%) gibt die Leitfähigkeit keine Besonderheiten. Wir können deshalb sagen, daß eine Vergleichung von Mendelejeffs und Kohlrauschs Versuchsergebnissen zu der Folgerung führt, daß nur die beiden Hydrate H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ nahezu undissoziiert in flüssiger Form existieren.

Pickering¹⁾ prüfte Mendelejeffs Angaben über das spezifische Gewicht nach, und fand daß die $\frac{ds}{dp}$ Kurve keine Diskontinuitäten besitzt, sondern nur plötzliche Richtungsänderungen.

Die unzweideutige Aufklärung dieser Frage brachte Jones²⁾ in seiner Untersuchung über die Gefrierpunkte von Essigsäure, die Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gelöst enthielt. Nach den Untersuchungen von Raoult und anderen wissen wir, daß ein Gramm-Molekül irgendeiner Substanz, in einer gegebenen Menge Essigsäure gelöst, den Gefrierpunkt immer um den gleichen Betrag herabsetzt, unabhängig von der Natur des gelösten Körpers. Zwei Gramm-Moleküle geben die doppelte Erniedrigung usw. Wenn wir nun zu einem Liter Essigsäure A Teile Wasser fügen, und dadurch die Gefrierpunkts-Erniedrigung $a^\circ\text{C}$ erhalten, und in einem zweiten Liter Essigsäure B Teile Schwefelsäure auflösen und die Erniedrigung $b^\circ\text{C}$ erhalten, so könnten wir nach dem Raoult'schen Gesetze erwarten, daß eine Lösung von A Teilen Wasser und B Teilen Schwefelsäure einen Gefrierpunkt zeigen wird, der um $a + b$ Grade C niedriger liegt als der der Essigsäure.

Die folgende Tabelle gibt eine Beobachtungsreihe von Jones wieder, wobei B Gramm Schwefelsäure mit 26,335 g Essigsäure und 0,753 g (A) Wasser gemischt wurden. Das Wasser allein würde eine Erniedrigung a von $4,69^\circ\text{C}$ geben³⁾. Durch besondere Versuche wurde die Erniedrigung B festgestellt, die von der Schwefelsäure allein hervorgebracht wurde, und ebenso wurde die Erniedrigung c, durch A und B, experimentell bestimmt. Die Differenz $(a + b) - c = d$.

1) Pickering, Chem. News. 59, 248, 1889. Z. f. phys. Ch. 7, 378, 1891.

2) Jones, Z. f. phys. Ch. 13, 419, 1884.

3) Bei höheren Werten von B wurde die Erniedrigung a umgekehrt proportional dem Total-Volumen gesetzt, in Übereinstimmung mit den Gasgesetzen.

B	b	c	a	a + b	d
0,109	0,185	4,474	4,690	4,875	0,401
0,224	0,330	4,263	4,670	5,000	0,737
0,447	0,585	3,850	4,645	5,230	1,380
0,679	0,795	3,540	4,615	5,410	1,870
1,209	1,215	3,002	4,565	5,780	2,778
1,654	1,580	2,734	4,545	6,085	3,351
2,349	2,020	2,607	4,475	6,495	3,888
3,119	2,600	2,752	4,410	7,010	4,258
3,829	3,185	3,037	4,345	7,530	4,893
4,520	3,840	3,495	4,295	8,135	4,640
5,218	4,510	4,032	4,235	8,745	4,713
5,927	5,160	4,713	4,190	9,350	4,637
6,632	5,825	5,383	4,130	9,955	4,572

0,753 g Wasser waren 4,22 g Schwefelsäure bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung äquivalent. Wenn wir mehr als 4,22 g Schwefelsäure zusetzen und die Verbindung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sich dabei bildet, so wäre zu erwarten, daß alles Wasser aus der Lösung verschwindet, und da ein Molekül H_2SO_4 ein Molekül $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bildet, so muß die Erniedrigung ebenso groß sein, als wenn kein Wasser zugegen wäre, d. h. c wird gleich b, wenn $B > 4,22$. Das ist auch wirklich der Fall: c ist annähernd gleich b, nur ist es etwas kleiner (etwa 10%). Dieses Resultat lehrt, daß etwa 90%¹⁾ aller Wassermoleküle ein Molekül Schwefelsäure zu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ anlagern, und die übrigen 10% der Wassermoleküle zwei Moleküle H_2SO_4 anlagern, indem sie die stärker komplexen Moleküle $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bilden.

Nun können wir prüfen, ob das auch noch statt hat, wenn wir halb soviel Schwefelsäure-Moleküle zugesetzt haben, als Wassermoleküle gegenwärtig sind. Das ist der Fall, wenn $B = 2,11$ ist. Wir können die Zahlen für den benachbarten Wert $B = 2,349$ benutzen. Hier beobachten wir, daß c größer als b ist, mit anderen Worten, nicht alle Wasser-Moleküle sind an Schwefelsäure in der Form $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gebunden, sondern ein Teil ist frei, in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und H_2O dissoziiert (etwa 30%). Aus diesen Resultaten schließen wir, daß das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ weniger beständig ist als $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, aber daß es in beträchtlicher Menge (etwa 70%) in Lösungen vorhanden ist, die die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ haben (73% H_2SO_4). Ferner können wir schließen, daß in Mischungen, die unter 2,11 g H_2SO_4

¹⁾ Wegen der Abweichung konzentrierter Lösungen von dem van't Hoff'schen Gesetz muß man diesen Prozentzahlen nicht all zu große Genauigkeit zuschreiben.

enthalten, genau doppelt soviel Moleküle Wasser aus der Lösung verschwinden müssen, als H_2SO_4 Moleküle zugesetzt sind — vorausgesetzt, daß das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ sich bildet. Deshalb muß d, das der Anzahl von Schwefelsäure gebundner Wassermoleküle proportional ist, doppelt so groß als b sein, das der Anzahl H_2SO_4 Moleküle proportional ist. Das ist nahezu der Fall: d ist nicht nur doppelt so groß als b, sondern noch etwas größer, aber immer kleiner als 3 b (etwa 2,25 b). Daraus erkennen wir, daß bei Wasser-Überschuß wahrscheinlich höher hydratisierte Moleküle existieren, wie etwa $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, und zwar zu etwa einem Drittel der vorhandenen $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ Moleküle.

Bei diesen Untersuchungen hatte die Gegenwart der Essigsäure vielleicht etwas Einfluß, so daß zu vermuten ist, daß in Mischungen von Wasser und Schwefelsäure ohne Essigsäure die Hydrate beständiger sind. Das scheint auch das Ergebnis von Jones' weiteren Untersuchungen zu sein.

Wenn wir das Ergebnis von Jones' Versuchen zusammenfassen, so finden wir, daß das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sehr beständig ist, und sich in Lösungen bildet, die mehr Moleküle Schwefelsäure als Wasser enthalten. Eine Andeutung ist vorhanden, daß ein niedrigeres Hydrat, wahrscheinlich $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, in geringer Menge neben diesem stabilen Hydrat in denselben Lösungen vorhanden ist. Bei weiterem Wasserzusatz bildet sich ein neues Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das ebenfalls sehr beständig ist, aber nicht in solchem Maße wie $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. In der Lösung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (73% H_2SO_4) haben etwa 70% der Moleküle eine Zusammensetzung, die dieser Formel entspricht. Der Rest der Schwefelsäure wird in der Gestalt von Molekülen $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zu finden sein, und ein entsprechender kleiner Teil (15%) der Wasser-Moleküle ist frei. Bei höherer Verdünnung hat es den Anschein, als ob fast alle Schwefelsäure in den Komplex $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ überginge und, bei Gegenwart von genügend Wasser, ein Drittel in ein höheres Hydrat, vielleicht $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die höheren Hydrate, z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 150\text{H}_2\text{O}$, deren Existenz einige Verfasser aus ihren Untersuchungen gefolgert hatten, scheinen nicht in nennenswertem Grade zu bestehen.

In Mischungen von Wasser und Alkohol nahm Mendelejeff¹⁾ Hydrate auf Grund derselben Bestimmungsmethoden an, wie in wässrigen Schwefelsäure-Lösungen. Diese Hydrate wurden von Mendelejeff angegeben mit der Zusammensetzung: $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 12\text{H}_2\text{O}$. Jones²⁾ hat auch diese Hydrate in derselben Weise wie die Schwefelsäure-Hydrate untersucht. Er fand kein Zeichen für ihre Existenz.

¹⁾ Mendelejeff, J. chem. soc. 25, 778, 1887.

²⁾ Jones, l. c.

Der Gefrierpunkt von Lösungen ist auch der Ausgangspunkt von Betrachtungen gewesen, die die Existenz von Salz-Hydraten erweisen sollten. Auch hier zeigt eine genauere Prüfung, daß die Schlußfolgerungen nicht zuverlässig sind. Wir kommen später darauf zurück.

An diesen Beispielen sehen wir, wie man aus den physikalischen Eigenschaften der Lösungen die Existenz von Hydraten ableiten kann. Aber wir sehen zugleich, daß Mendelejeff eine Anzahl Diskontinuitäten gefunden zu haben glaubte, und als Beweis für die Existenz von Hydraten in Lösung benutzen wollte, denen eine kritische Prüfung die Realität absprechen muß. Das gleiche gilt für die meisten Hydrate, deren Existenz aus Maximen oder Minimen anderer physikalischer Eigenschaften erwiesen werden sollte. Z. B. hat man gefunden, daß die Zähigkeit von wässerigen Äthylalkohol-Lösungen bei 0° C ein Maximum in der Nähe der Konzentration von 36% hat, entsprechend der Zusammensetzung $2C_2H_5OH + 9H_2O$. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, daß ein solches Alkohol-Hydrat vorhanden ist. Aber eine nähere Prüfung zeigte, daß der Punkt, an dem das Zähigkeitsmaximum liegt, sich beträchtlich mit der Temperatur verschiebt. Bei 17° liegt es bei 42%, entsprechend $2C_2H_5OH + 7H_2O$ und bei 55° liegt es bei 50,5%, entsprechend $2C_2H_5OH + 5H_2O$. Daraus geht klar hervor, daß die Idee eines Hydrates $2C_2H_5OH + 9H_2O$, das bei 0° als chemische Verbindung existieren sollte, nicht aufrecht erhalten werden kann. Denn bei anderen Temperaturen wäre man folgerichtig gezwungen, Hydrate wie $2C_2H_5OH + 5H_2O$ bei 55° anzunehmen, und bei zwischenliegenden Temperaturen müßte man dann Hydrate jeder Zusammensetzung zwischen $2C_2H_5OH + 9H_2O$ und $2C_2H_5OH + 5H_2O$ gelten lassen. Ein analoger Fall findet sich bei der Essigsäure. Aber hier ist die Verschiebung klein, nämlich von 79% bei 0° auf etwa 77% bei 60°. Die Zusammensetzung 77% entspricht der Formel $CH_3COOH + H_2O$.

Nun ist es eine allgemeine Regel, wie ich¹⁾ gefunden habe, daß der Zusatz eines Nicht-Elektrolyten die innere Reibung des Wassers erhöht. Also muß es, wenn die nichtelektrolytische Substanz selbst eine kleinere innere Reibung als Wasser hat, irgendein Mischungsverhältnis geben, bei dem die innere Reibung ein Maximum aufweist. Dasselbe gilt auch dann noch, wenn der Nichtleiter eine innere Reibung besitzt, die die des Wassers nicht zu viel übersteigt, z. B. Äthylalkohol, dessen innere Reibung bei 0° die des Wassers nur um 2,1% übersteigt. Es gibt einige solche Nichtleiter,

¹⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch., 1, 285, 1887. Ranken und Taylor geben an, eine Ausnahme gefunden zu haben, indem schwache Lösungen von Karbamid bei niedriger Temperatur eine geringere innere Reibung als Wasser aufweisen. (Trans. Roy. Soc. Edinburgh 45, 397. 1906).

z. B. Aceton und Methylalkohol, die in Wasser in allen Verhältnissen löslich sind. Wenn das Maximum der inneren Reibung ein Hydrat bedeutete, so könnten wir schließen, daß alle diese Substanzen mindestens ein definiertes Hydrat besitzen, ohne etwas andres von ihnen zu wissen, als daß sie in Wasser löslich sind. Es ist klar, daß das allein keine Grundlage für solch einen Schluß sein kann.

Dasselbe gilt von der Leitfähigkeit der Elektrolyte. Eine Regel, die Kohlrausch gefunden hat, besagt, daß reine Stoffe eine niedrige Leitfähigkeit haben, während ihre wässerigen Lösungen sehr gut leiten. So sind z. B. reines Wasser und reine Essigsäure sehr schlechte Leiter der Elektrizität, aber Lösungen von Essigsäure in Wasser haben eine gut meßbare Leitfähigkeit. Deshalb muß eine bestimmte Lösung von Essigsäure eine maximale Leitfähigkeit besitzen. Dies ist bei 18° eine Lösung von 16,6% Ge-

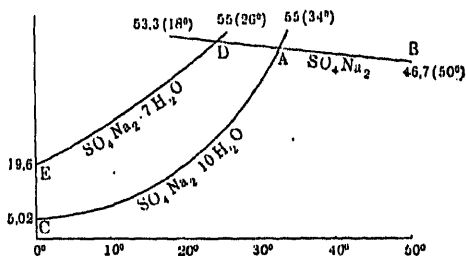


Fig. 2. Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser.

halt, entsprechend der Formel $\text{CH}_3\text{COOH} + 16,7\text{H}_2\text{O}$. Es wäre sehr unrichtig, aus dieser Tatsache auf die Existenz eines Hydrates, etwa von der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{COOH} + 17\text{H}_2\text{O}$ zu schließen. Sehr viele Elektrolyte weisen solche Maxima der Leitfähigkeit auf, und in allen diesen Fällen ist der Schluß auf die Existenz von Hydraten ebensowenig zulässig wie bei der Essigsäure.

Beim Studium der Dampfspannungen ist man oft auf reelle Knicke oder Diskontinuitäten gestoßen. Die zwei Kurven, z. B. die die Dampfspannung des Eises unter Null und des Wassers über Null darstellen, bilden an ihrem gemeinschaftlichen Punkte (bei 0°) einen stumpfen Winkel (einen Knick). Das beruht darauf, daß der verdampfende Körper in den beiden Fällen verschieden ist, nämlich Eis und Wasser. Wasser kann unterkühlt und sein Dampfdruck kann auch unter 0° C gemessen werden. Die Resultate dieser Messung geben eine Kurve, die die Fortsetzung der Kurve oberhalb 0° ist, und zwar ohne Knick. Der spitze Winkel, den die Dampfdruckkurve des Wassers unter 0° C mit der Dampfdruckkurve des Eises bildet, ist der latenten Schmelzwärme des Eises (per g-Molekül) proportional.

Die moderne Lösungstheorie betrachtet die Löslichkeit eines Stoffes als seiner Dampfdichte analog und wir dürfen daher erwarten, daß die Löslichkeit ähnliche Knicke aufweist wie die Dampfspannung. Das ist tatsächlich der Fall. Das klassische Beispiel ist die Löslichkeit von Natriumsulfat, das unter $32,5^{\circ}$ in seiner stabilen Modifikation mit zehn Molekülen Wasser kristallisiert ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$), und oberhalb dieser Temperatur ohne Kristallwasser. Die folgende Tabelle gibt die Löslichkeit g in Gramm Na_2SO_4 , in 100 g Wasser, bei der entsprechenden Temperatur $t^{\circ}\text{C}$. m ist die Löslichkeit, ausgedrückt in Gramm-Molekülen per Liter.

t	g	m	t	g	m
0	4,40	0,31	50	46,2	2,92
10	8,98	0,63	60	45,3	2,83
20	19,1	1,32	70	44,1	2,75
30	41,1	2,63	80	43,3	2,69
32,5	49,6	3,11	90	42,6	2,64
40	48,2	3,01	100	42,2	2,60

Beim „Umwandlungspunkt“ $32,5^{\circ}\text{C}$ tritt augenscheinlich ein Knick in den Kurven auf, die g und m darstellen. (Fig. 2.) Diese Kurven steigen an, bis die Temperatur $32,5$ erreicht ist und von da ab fallen sie mit steigender Temperatur. Der Knick entspricht der latenten Wärme, die verbraucht wird, wenn 10 Moleküle Wasser aus den Kristallen $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ in die gesättigte Lösung getrieben werden.

Es wäre ganz unrichtig, aus dem Auftreten dieser Knicke den Schluß zu ziehen, daß die Lösung aus einem definiertem Hydrat bestünde, in diesem Falle zusammengesetzt aus 49,6 g Na_2SO_4 und 100 g Wasser, nahezu entsprechend der Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$. Die richtige Schlußfolgerung ist im Gegenteil, daß der Knick in der Löslichkeitskurve zeigt, daß unterhalb der entsprechenden Temperatur die Löslichkeit eines festen Körpers ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$) und oberhalb die Löslichkeit eines anderen festen Körpers (Na_2SO_4) gemessen worden ist. Über die Hydrate, die vielleicht in der Lösung enthalten sind, sagt uns der Knick nichts.

Bei den Gefrierpunkten der Lösungen liegen die Dinge ähnlich. Wenn eine Lösung beim Abkühlen einen festen Körper von genau derselben Zusammensetzung wie die Lösung gibt, so hat der Gefrierpunkt für diese bestimmte Lösung ein Maximum. Läßt man z. B. Lösungen von Natriumchlorid frieren, so hat der Gefrierpunkt ein Maximum 0°C , wenn der sich ausscheidende feste Körper — reines Eis — dieselbe Zusammensetzung wie die Lösung hat. Reines Wasser hat also einen Gefrierpunkt, der höher liegt,

als der aller Chlornatriumlösungen. Dasselbe gilt für eine Lösung von 47,06 g SO_3 in 100 g Wasser, entsprechend der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Lösung hat den Gefrierpunkt -25°C . Lösungen von höherer oder niedrigerer Konzentration (zwischen 31 und 55%) haben alle niedrigere Gefrierpunkte, wie Fig. 3 zeigt (nach Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, p. 567). Diesen Umstand hat man für ein Zeichen nehmen wollen, daß die Lösung, die der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht, als ein

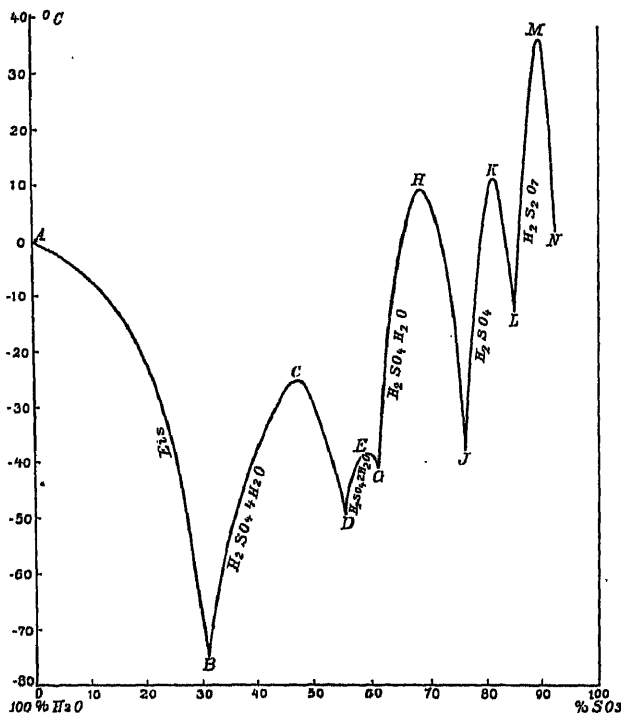


Fig. 3. Gefrierpunkte von Schwefelsäurelösungen nach Meyerhoffer.

einheitlicher Körper betrachtet werden müßte, aus dem derselbe Körper, in fester Form auskristallisiert. Aber in Wirklichkeit zeigt sich nur, daß das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ aus Lösungen der erwähnten Zusammensetzung ausfriert. Die Kurve zeigt ähnliche Maximen für reines Wasser, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$, in Gebieten, wo sich diese Verbindungen in fester Form ausscheiden. Zweifellos existiert noch ein solches Maximum, nämlich für SO_3 .

Die Minimen in der Kurve entsprechen Lösungen, aus denen sich sogenannte Kryohydrate abscheiden, d. h. Mischungen der zwei festen Körper,

die bei höherer und geringerer Konzentration je für sich ausfrieren (siehe unten). Der Punkt B, z. B. der einer Lösung von 31 g SO_3 in 100 g H_2O und -75°C entspricht, ist dadurch gekennzeichnet, daß reines Eis und $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in solchem Verhältnis ausfrieren, daß die Zusammensetzung der Flüssigkeit ungeändert bleibt. Offenbar ist hier kein Grund anzunehmen, daß diese Lösung nur aus einer Art Moleküle — $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{H}_2\text{O}$ — besteht. Alle diese Maxima und Minima sagen uns nichts über die Zusammensetzung der Moleküle in der Flüssigkeit, sie zeigen uns nur die Zusammensetzung der ausfrierenden „Bodenkörper“ an.

Sehr lehrreiche Beispiele von dem Verhalten des Gefrierpunktes von Mischungen geben die ausgedehnten Untersuchungen von Tammann und seinen Schülern¹⁾ über Metall-Legierungen. Genau wie die Fig. 3 zeigen die betreffenden graphischen Darstellungen Kurven, die nach unten in sehr scharfe Spitzen auslaufen, welche Kryohydrate oder, wie sie in diesem Falle genannt werden, eutektische Mischungen angeben. Die höchstliegenden Punkte zeigen nur schwache „Knicke“ und deuten das Vorhandensein von chemischen Verbindungen in den festen Ausscheidungsprodukten an. Eine bei den Metallegierungen häufig hervortretende Eigentümlichkeit, nämlich das Vorkommen von Mischkristallen, zeichnet sich durch das Auftreten einer geraden Linie im Diagramm aus, welche in zwei Punkten endet, deren Abszissen die Zusammensetzung der beiden Metalle oder Metallverbindungen angeben, die in die Mischkristalle (die als feste Lösungen angesehen werden) eintreten. Diese Untersuchungen sind nicht nur von theoretischem, sondern auch von bedeutendem praktischen Interesse.

Ein klassisches Beispiel der Bestimmung von Hydraten in Lösungen finden wir in den Untersuchungen über den Gefrierpunkt von Salzlösungen, die von Rüdorff und De Coppet angestellt wurden.²⁾ Rüdorff fand, daß in einigen Fällen, wie bei KCl , NaNO_3 und K_2CO_3 , wo er keine Hydrate vermutete, die Gefrierpunktserniedrigung recht nahe proportional dem Gehalt an Salz auf 100 Teilen Wasser ist. Diese Regelmäßigkeit trifft bei einigen Salzen wie CaCl_2 nicht zu, indem die Gefrierpunktserniedrigung t schneller als der Salzmenge M proportional wächst, wie folgende Tabelle zeigt. In diesem Falle kann man aber eine annähernde Unveränderlichkeit der Quotienten t/M erhalten, falls eine gewisse Menge des Wassers als dem

¹⁾ Diese Arbeiten sind in den letzten Jahrgängen der Zeitschrift f. anorg. Chemie veröffentlicht. Eine kurzgefaßte Zusammenstellung hat Tammann in Zeitschr. der Ver. Deutscher Ingenieure 1908, S. 1078 und Zeitschrift für Elektroch. 14, 789, 1908 gegeben.

²⁾ Siehe: Ostwalds Lehrb. d. allg. Chemie, 1. Aufl. Bd. 1, S. 407—415, 1885. 2. Aufl. B.I. 1, S. 742—748, 1891.

Salz angehörig berechnet wird, in dem vorliegenden Falle 6 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Salz.

Kcl			CaCl ₂			CaCl ₂ + 6H ₂ O		
M	t	— t/M	M	t	— t/M	M	t	t/M
1	— 0,45° C	0,45	1	— 0,4	+ 0,4	1,99	— 0,4	0,201
2	— 0,9	0,45	2	— 0,9	0,45	4,02	— 0,9	0,223
4	— 1,8	0,45	4	— 1,85	0,462	8,21	— 1,85	0,225
6	— 2,65	0,442	6	— 2,85	0,476	12,57	— 2,85	0,226
8	— 3,55	0,443	8	— 3,9	0,487	17,20	— 3,9	0,226
10	— 4,4	0,440	10	— 4,9	0,490	21,80	— 4,9	0,224
12	— 5,35	0,446	14	— 7,4	0,528	31,89	— 7,4	0,232
			18	— 10,0	0,555	43,05	— 10,0	0,231

Rüdorff schloß daraus, daß in Lösung das Salz $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, also das Hexahydrat (und nicht andere Hydrate), des Chlorkalziums existiert. In ähnlicher Weise wollte er die Existenz der Hydrate $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaJ} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HJ} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 + 4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung nachweisen. Dagegen erwiesen sich folgende Salze als wasserfrei: NH_4Cl , KCl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , K_2CO_3 und CaN_2O_6 .

Chlornatrium zeigte ein eigentümliches Verhalten; war der Gehalt niedriger als 12,5 Gewichtsprozent, erwies es sich als wasserfrei, bei höheren Konzentrationen dagegen existierte das Hydrat $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ein ähnlicher Fall trat beim Kupferchlorid auf: verdünnte Lösungen — unter 15% — enthielten das Hydrat $\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, konzentriertere Lösungen dagegen das Hydrat $\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Rüdorff machte auf den Umstand aufmerksam, daß verdünntere Lösungen von CuCl_2 blau sind, konzentriertere dagegen grün, was er mit dem Auftreten der zwei verschiedenen Hydrate in Zusammenhang bringt. — Im Vorbeigehen möge bemerkt werden, daß wohl eine Zunahme der Hydratisierung mit der Verdünnung, wie bei CuCl_2 , ganz natürlich erscheint, daß dagegen ein entgegengesetztes Verhalten, wie bei Chlornatrium, wohl kaum zu begreifen ist (der geringe Unterschied der Gefrierpunkte kann keine genügende Erklärung abgeben).

De Coppet zeigte, daß die genannten Änderungen der Hydratisierung bei NaCl und CuCl_2 nicht plötzlich beim Überschreiten einer gewissen Konzentration auftreten, sondern sich ganz allmählich geltend machen. Er zeigte auch, daß bei ähnlich konstituierten Salzen die molekulare Gefrierpunktsniedrigung nahe gleich ist, und benutzte diese Regelmäßigkeit, um Schlüsse in bezug auf die Hydratisierung der Salze zu ziehen, wobei er zu mit den

Rüdorffschen übereinstimmenden Resultaten kam. Er fand aber auch eine Anomalie, die er nicht zu erklären vermochte, nämlich, daß in vielen Fällen, wo er wasserfreie Salze in Lösung annehmen mußte, der Quotient $-t/M$ bei steigender Konzentration abnahm, anstatt wie bei Chlornatrium zuzunehmen. So z. B. nahm dieser bei Lösungen von Ammoniumnitrat von 0,42 in zwei-prozentiger Lösung stetig bis zu 0,25 in 40prozentiger Lösung ab. In der Tat machte dies die ganze Methode, die Existenz von Hydraten in Lösungen in genannter Weise zu berechnen, in höchstem Maße zweifelhaft.

Nachdem die Theorie der elektrolytischen Dissoziation durchgedrungen war, war es nötig, die Berechnung der Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung einer Revision zu unterwerfen. Man hatte nachzusehen, ob die Gefrierpunktserniedrigung der Gesamt-Konzentration der freien Ionen und nichtdissoziierten Molekülen (auf 100 g Wasser) proportional wäre. Die Menge der freien Ionen konnte man aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen (vgl. unten Kap. 15).

Wie so häufig nach Einführung neuer Ideen erwies sich dasjenige, was früher die größten Schwierigkeiten bot, als das einfachste. Wenn wir die oben gegebenen Werte von $-t/M$ für Ammoniumnitrat mit dem Molekulargewicht $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80$ multiplizieren, erhalten wir die molekulare Erniedrigung 33,6 in verdünnter, 20 in äußerst konzentrierter Lösung. Das van't Hoff'sche Gesetz verlangt 18,5 für den letzten Wert, 37 für äußerst verdünnte Lösung, wenn vollkommene Dissoziation eintritt. Die Zahlen stimmen vorzüglich, denn die beiden theoretischen Zahlen sind Grenzwerte, die nie vollkommen erreicht werden können. Die Abweichungen nach der entgegengesetzten Seite können als von Hydratbildung herrührend angesehen werden. Es ist also auf diese Weise, wenn man die Dissoziation kennt, möglich, die Zusammensetzung der Hydrate zu bestimmen. Am einfachsten sollten wohl Nichtleiter sich verhalten. Dieselben sind in großem Umfange von Abegg¹⁾ untersucht worden. Es zeigte sich, daß in einigen Fällen solche Abweichungen vorkommen, die durch Annahme von Hydratbildung erklärt werden könnten. Diese Fälle sind Rohrzucker, Zitronensäure, Weinsäure, Glycerin, Isoprophylalkohol, Äthylalkohol, Chloralhydrat, Äthylformiat, Methylformiat und Methylalkohol, während Methylacetat, Normal-Propylalkohol, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure nicht nach dieser Richtung abweichen, vielmehr meistens einen entgegengesetzten Gang zeigen, was als von einer Molekularaggregation bei höheren Konzentrationen herrührend gedeutet werden kann.

Diese Befunde sind durch die weit umfassenden Untersuchungen von

¹⁾ Abegg, Zeitschrift f. physikal. Chemie 15, 209. 1894.

Jones und seinen Schülern¹⁾, die auch Elektrolyte in Betracht gezogen haben, bestätigt worden. Jones hat aus seinen Daten berechnet, daß Methylalkohol dem Hydrat $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Glycerin $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, Fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ und Rohrzucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bei näherer Betrachtung der Zahlen findet man aber noch viele Unregelmäßigkeiten.

Noch mehr treten dieselben bei den Elektrolyten hervor. Bei den Säuren HCl , HNO_3 und H_2SO_4 nimmt beispielsweise die Hydratation mit steigender Verdünnung ab, was ganz unbegreiflich ist. Dasselbe findet auch in verdünnter Lösung bei Aluminiumchlorid statt, sonst ist der Gang umgekehrt. Die Hydratisierung scheint hauptsächlich vom Metall des Salzes abzuhängen. Die Chloride und Nitrate der schweren zweiwertigen Metalle zeigen eine Gefrierpunktserniedrigung, die einem Hydrat mit etwa 18 Molekülen Wasser entsprechen; die entsprechenden Salze der dreiwertigen Metalle wie Fe, Cr und Al sind noch stärker hydratisiert (etwa 24 Mol. H_2O pro Mol. Salz). Zusatz von einem Salz (Chlorid oder Nitrat) zu der Lösung eines anderen setzt die Hydratisierung desselben herunter. Dies wurde bestätigt durch spektroskopische Studien der Farbe von Kupfer- und Kobaltsalzen, zu denen Calcium- oder Aluminiumsalze hinzugesetzt wurden. Die Sulfate sind nur sehr schwach hydratisiert.

Im allgemeinen kann man aber sagen, daß die Resultate nicht übersichtlich sind, und daß deshalb die Schlüsse inbezug auf die Existenz bestimmter Hydrate sehr unsicher sind.

Dasselbe gilt in noch höherem Grade für die von Caldwell und Whymp²⁾ benutzte Methode, die Hydratbildung der Salze aus ihrem beschleunigenden Einfluß auf die Inversion von Rohrzucker durch Säuren zu ermitteln. Dies wurde gleich offenbar, als Armstrong und Watson³⁾ den Einfluß der Chloride oder Nitrate auf die Hydrolyse von Methylacetat durch Chlorwasserstoff oder Salpetersäure untersuchten. Die Einwirkung erfolgte nämlich in entgegengesetzter Richtung als erwartet. Ähnliches gilt auch für die Versuche von Philip⁴⁾, den Hydratationsgrad aus dem Einfluß der Salze auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser, und die Angabe de Coppets⁵⁾, daß

¹⁾ Harry C. Jones, Hydrates in aqueous solution, Carnegie Inst. of Washington Publ. No. 60, 1907; Jones und Pearce, Amer. Chem. Journal 38, 683, 1907, Jones und Stine, Amer. Chem. Journal 39, 313, 1908.

²⁾ Caldwell, Proceedings of the Royal Soc. A. 78, 272, 1906. Whymp²⁾. Proc. Royal Soc. A., 79, 576, 1907.

³⁾ H. E. Armstrong und J. A. Watson, Proc. Royal Soc. A. 79, 579. 1907.

⁴⁾ Philip, Journal of the Chem. Soc. 91, 711. 1907.

⁵⁾ De Coppet, Ann. d. chimie et de physique (8) 10, 457. 1907.

die Hydratation mit der Beständigkeit überkühlter Salzschnmelzen oder übersättigter Salzlösungen zusammenhängt.

Es ist in dieser Beziehung sehr bezeichnend, daß Henry Armstrong, der eifrigste Vertreter der sogenannten Hydrattheorie, welche alle Eigenschaften wässriger Lösungen mit Hilfe der Annahme von Hydraten zu erklären sucht; zu dem Schluß kommt, daß es zweifelhaft erscheint, ob man jemals eine einfache Theorie der Lösungen (auf dem von ihm eingeschlagenen Wege) wird entwickeln können.¹⁾

Ein besonderes Interesse hat sich den Mischungen zugewandt, die ohne Änderung der Zusammensetzung von einem Aggregatzustand in den andern übergehen. Zu dieser Kategorie gehören die sogenannten Kryohydrate, von denen wir oben einige Beispiele gegeben haben. Wenn wir eine schwache Lösung von Natriumchlorid in Wasser einer niedrigen Temperatur unterwerfen, so friert das Wasser in Gestalt von Eis aus der Lösung aus. Durch diesen Vorgang wächst die Konzentration der Lösung und infolgedessen sinkt ihr Gefrierpunkt. Das geht so fort, bis die Lösung an Natriumchlorid gesättigt ist. Wenn dann weiter Eis aus der Lösung ausfriert, so wird ihr Sättigungspunkt überschritten und es muß daher auch eine entsprechende Menge Salz sich ausscheiden, so daß die Lösung gesättigt bleibt. Mit anderen Worten, die Konzentration der Lösung bleibt unverändert (gesättigte Lösung), und infolgedessen muß die Mischung von Eis und Salz, die sich ausscheidet, ebenfalls dieselbe Zusammensetzung haben, und der Gefrierpunkt bleibt konstant. Das geschieht bei $-21,3^{\circ}\text{C}$, bei welcher Temperatur die gesättigte Lösung eine Zusammensetzung von 35,5 g Salz auf 100 g Wasser hat.²⁾ Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel $\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O}$. Hätten wir andererseits eine Lösung von höherem Salzgehalt gehabt, etwa 37,5 Teile Salz auf 100 Teile Wasser bei 100° , und hätten wir diese Lösung abgekühlt, so wäre sie bei einer bestimmten Temperatur (etwa 70°) gesättigt geworden. Bei weiterer Abkühlung hätte sie Salzkristalle ausgeschieden, da die Löslichkeit mit fallender Temperatur sinkt. Das wäre so fort gegangen, bis wir die Temperatur $-21,3^{\circ}\text{C}$ erreicht hätten. Dann enthielte die gesättigte Lösung 35,5 Teile Salz auf 100 Teile Wasser, genau wie im vorhergehenden Fall, und folglich würde von da ab eine Mischung von derselben Zusammensetzung bei der konstanten Temperatur von $-21,3^{\circ}\text{C}$ ausfrieren. So finden wir, daß eine Lösung von Natriumchlorid bei der Abkühlung anfänglich Eis oder Salz ausscheidet, schließlich aber ohne Änderung

¹⁾ Armstrong, Eyre, Hussey und Paddison Proc. Roy. Soc. A. 79, 564. 1907. Vgl. auch Senter, Transactions of the Faraday Society 3, 146, 1907.

²⁾ Eine richtige Deutung dieser Verhältnisse gab schon vor mehr als hundert Jahren Blagden, wie Abegg neuerdings nachgewiesen hat.

der Zusammensetzung gefriert. — Hier liegt also ein Temperaturminimum bei der Ausscheidung eines oder mehrerer Körper (hier zwei, Kochsalzkristalle und Eiskristalle) aus einer Phase (der Lösung) vor. Alle solche Minima oder Maxima sind dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Phase konstant bleibt, mit anderen Worten, dieselbe prozentische Zusammensetzung hat wie die Summe der sich ausscheidenden Körper. — Konstante Zusammensetzung galt gewöhnlich als Beweis eines chemisch einheitlichen Körpers, und deshalb glaubte Guthrie¹⁾, der diese Erscheinung näher studierte, daß das ausfrierende Salz ein Hydrat von der Formel $\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ wäre. Eine Untersuchung dieses Körpers ergibt, daß er aus kleinen Eis-

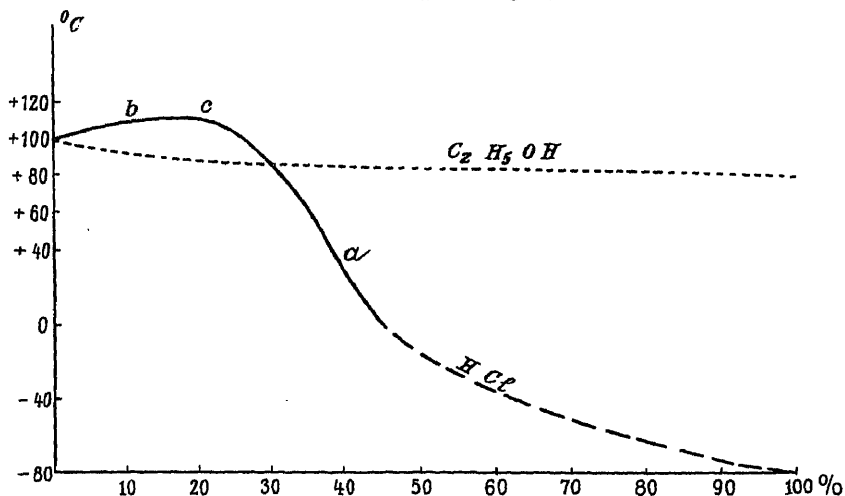


Fig. 4. Siedepunkte von Äthylalkohol- und Chlorwasserstofflösungen.

kristallen besteht, untermischt mit Salzkristallen, wonach offenbar das Hydrat $\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ nicht vorliegt. Daß beim Ausfrieren einer Salzlösung schließlich eine Mischung von Eis und Salz in konstantem Verhältnis sich ausscheiden muß, können wir a priori sagen, haben aber kein Recht, a priori zu schließen, daß ein Hydrat der betreffenden Zusammensetzung existiert, weder in Lösung noch in fester Form.

Eine Erscheinung, die mit der eben beschriebenen große Ähnlichkeit hat, tritt auf, wenn eine Mischung von Wasser und Salzsäure erwärmt wird. Reines Wasser siedet bei 100° und reiner Chlorwasserstoff bei etwa -80° , bei einem Druck von 76 cm. Der einfachste Fall wäre, daß der Siedepunkt kontinuierlich mit dem Wassergehalt stiege, wie es bei Gemischen von

¹⁾ Guthrie, Phil. Mag. (4), 49, 1, 1875; (5), 1, 49, 2, 211, 1876; (5), 17, 482, 1884.

Alkohol (S. P. 78,2 bei 76 cm Druck) und Wasser (S. P. 100°) tatsächlich der Fall ist. Bei der Destillation eines solchen Gemisches beobachten wir ein stetiges Steigen des Siedepunktes. Das Gesetz, das diese Erscheinungen beherrscht, ist von Gibbs¹⁾ und Konowalow²⁾ ausgesprochen worden, und kann, wie Gibbs gezeigt hat, thermodynamisch bewiesen werden. Die Erfahrung, die diesem Gesetz entspricht, ist jedem Chemiker so geläufig, daß ich die etwas abstrakte Ableitung aus den thermodynamischen Gesetzen vielleicht nicht zu geben brauche. Bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol und Wasser wird der Rückstand immer weniger flüchtig werden, d. h. sein Gehalt an Wasser wird steigen. Daher enthält das Destillat einen größeren Prozentsatz Alkohol als der Rückstand. Das geht solange fort, bis reines Wasser übrig ist; dann hat das Destillat dieselbe Zusammensetzung wie der Rückstand und der Siedepunkt bleibt konstant. Auf dieser Eigenschaft beruht die Möglichkeit, Alkohol aus seiner wässerigen Lösung durch Destillation teilweise abzuscheiden und durch Wiederholung derselben immer weiter zu reinigen.

Wenn wir den Äthylalkohol durch Chlorwasserstoff ersetzen, so ändern sich die Verhältnisse etwas, weil der Siedepunkt der wässerigen Lösungen dieser Säure nicht stetig mit dem Wassergehalt steigt. Vielmehr erreicht der Siedepunkt ein Maximum von 110° (s. Fig. 4), wenn der Gehalt der Lösung 20,24% Chlorwasserstoff (Punkt c) beträgt (bei einem Druck von 76 cm). Bei der Destillation einer Säure, die mehr Chlorwasserstoff enthält, z. B. 40% (Punkt a), muß nun der Siedepunkt steigen, das will hier sagen, daß der Rückstand im Laufe der Destillation immer ärmer an Chlorwasserstoff werden muß. In dem Diagramm bewegen wir uns dabei entlang dem Kurvenstück ac. Das geht so weiter, bis bei a das Maximum des Siedepunktes erreicht ist; danach muß er notwendig konstant bleiben und folglich der Rückstand sowohl wie das Destillat eine konstante Zusammensetzung haben, nämlich 20,24% Chlorwasserstoff.

Analog gestaltet sich der Vorgang, wenn wir von einer Säure mit weniger als 20,24% Chlorwasserstoff-Gehalt ausgehen, z. B. 10% (Punkt b). Dann muß, nach dem allgemeinen Gesetz, der Siedepunkt gleichfalls bei fortgesetzter Destillation steigen. Der Rückstand wird dadurch aber jetzt nicht ärmer, sondern reicher an Chlorwasserstoffsäure. Wir schreiten jetzt in dem Diagramm vom Punkt b zum Punkt c fort. Wenn wir also irgendeine Salzsäure-Lösung bei 76 cm Druck destillieren, so erhalten wir immer als Endprodukt, sowohl im Destillat als im Rückstand eine Säure von der Zusammensetzung 20,24% HCl. Das entspricht nahezu einer Verbindung von

¹⁾ Vgl. Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892.

²⁾ Konowalow, Ann. d. Phys. u. Chem. (3), 14, 34 u. 219, 1881.

der Formel $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$. Nun besteht eine allgemeine Methode, verschiedene chemische Individuen voneinander zu trennen, in der Destillation ihres Gemisches, und der Zweck wird in den meisten Fällen erreicht, weil sie dem Fall des Alkohols und Wassers analog sind, wo kein Maximum des Siedepunktes bei einem bestimmten Verhältnis der gelösten Körper auftritt. (Vgl. die punktierte Kurve des Diagramms.)

Den Chemikern war dieser Weg, chemische Verbindungen zu reinigen, so geläufig, daß sie auch im vorliegenden Falle, wie in so vielen anderen, in dem konstanten Siedepunkt das Kennzeichen eines chemischen Individuums zu sehen glaubten. Sie neigten deshalb der Annahme zu, daß Moleküle der Formel $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ existieren. Daß diese Ansicht nicht richtig ist, hat Roscoe¹⁾ gezeigt, der Salzsäure bei anderen Drucken destillierte, nämlich 5, 70, 80 und 180 cm. Bei diesen Drucken wurden andere Zusammensetzungen der mit maximalem Siedepunkt destillierenden Säuren gefunden, als für den Druck von 76 cm charakteristisch ist. Der Prozentgehalt war statt 20,24% resp. 23,2, 20,4, 20,2 und 18,0%. Nun verlangen wir nach Daltons Gesetz von einem chemischen Individuum, daß es unter verschiedenen Umständen die gleiche Zusammensetzung hat. Der Alkohol z. B., den wir aus wässerigen Alkohol-Lösungen destillieren, hat immer dieselben Eigenschaften, der Druck, unter dem wir destillieren, ist dabei ganz gleichgültig. Darum schloß Roscoe, daß das Maximum in der Siedepunkts-Kurve der Chlorwasserstoff-Lösungen keinen Beweis für die Existenz eines Hydrates abgibt, das der Formel $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Dieser Schluß kann auf einem andren Wege nachgeprüft werden. Wir können zwei gemischte Körper nicht nur durch Destillation voneinander trennen, sondern auch durch Ausschütteln mit einem dritten Stoff, z. B. Benzol, oder durch Ausfrieren der Mischung. Der zweite Weg ist hier gangbar. Wenn wir eine schwache Lösung von Chlorwasserstoffsäure frieren lassen, so ist der Vorgang beinahe derselbe wie beim Frieren einer schwachen Chlornatrium-Lösung. Wasser scheidet sich in Form von Eiskristallen aus der Lösung aus, und die Stärke der Lösung nimmt daher zu. Das geht stetig weiter, bis wir einen Punkt erreichen, wo die Zusammensetzung der sauren Lösung der Formel $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wenn Moleküle dieser Zusammensetzung beständig wären, so wäre zu erwarten, daß sie sich aus der Flüssigkeit bei weiterer Abkühlung ausscheiden, und also deren Zusammensetzung konstant bleiben würde, wie bei der Verdampfung. Das geschieht nicht. Vielmehr friert Wasser aus, und die Stärke der Lösung nimmt zu,

¹⁾ Roscoe u. Dittmar Ann. Chem. Pharm. 112, 337, 1859. Roscoe ebenda, 116, 203, 1860.

bis wir einen Punkt erreichen, wo ein Kryohydrat sich abscheidet. Anders verhält sich eine Lösung von der Zusammensetzung $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung erstarrt bei Abkühlung bei der konstanten Temperatur -22° in Form feiner Nadeln, und wir sagen infolgedessen, daß sie in fester Form ein wirkliches chemisches Individuum ist.

Ehe wir diesen Gegenstand verlassen, wird es angebracht sein, zu untersuchen, wie sich eine Mischung zweier Bestandteile verhält, wenn ein bestimmtes Mischungsverhältnis ein Minimum des Siedepunktes aufweist. Ein solches tritt bei Lösungen von Propyl-Alkohol in Wasser auf, deren

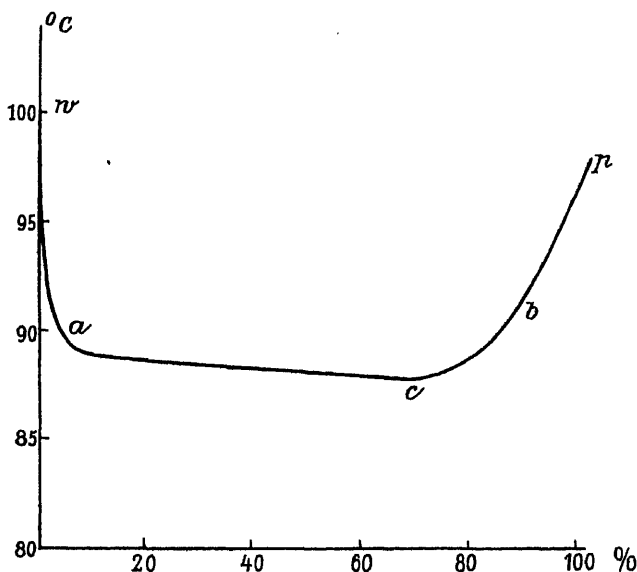


Fig. 5. Siedepunkte von Propylalkohollösungen nach Konowalow.

Siedepunkte die nebenstehende Figur versinnlicht (nach Konowalow). Wenn wir die Kurve, die einem Druck von 76 cm entspricht, betrachten, so finden wir, daß reines Wasser bei 100°C siedet und reiner Propyl-Alkohol bei 98°C . Ein Zusatz der einen Substanz zur andern erniedrigt in beiden Fällen den Siedepunkt, so daß bei einer bestimmten Zusammensetzung, etwa 70% Alkohol, ein Minimum des Siedepunktes auftritt (87°C). Wenn wir nun eine Lösung von geringerem Propylalkohol-Gehalt, vielleicht 10% (Punkt a), nehmen und sie destillieren, so wird der Siedepunkt nach dem allgemeinen Gesetz steigen, er wird auf der Kurve von a nach w wandern, der Rückstand wird also immer reicher an Wasser und das Destillat reicher an Propylalkohol sein, als die ursprüngliche Lösung. Beginnen wir mit einer Lösung, die mehr als 70% Propylalkohol enthält (Punkt b), so finden

wir ebenso, daß der Destillations-Rückstand sich an Propylalkohol anreichern wird. Das Destillat ist wieder flüchtiger als die kochende Flüssigkeit und enthält deshalb diesmal weniger Alkohol. Wir sehen, daß wir in diesem Falle durch wiederholte Destillation uns einem Destillat nähern können, das die konstante Zusammensetzung von 70% Propylalkohol aufweist. Wir können von dieser Flüssigkeit ebensowenig, wie von der konstant siedenden Salzsäure, aussagen, daß sie ein bestimmtes Hydrat darstellt. Die Zusammensetzung der Lösung mit minimaler Siedetemperatur ist auch hier abhängig vom Druck, und zwar ist sie bei niedrigem Druck ärmer an Alkohol als bei hohem Druck.

Viele andere Stoffe, besonders die Wasserstoff-Verbindungen von Brom, Jod und Fluor, ferner Salpetersäure und Ameisensäure verhalten sich ebenso wie Chlorwasserstoffsäure. In keinem dieser Fälle ist es gelungen, wirkliche Hydrate durch Destillation zu isolieren.

Aus all diesen Beispielen wird man sehen, daß man sehr kritisch vorgehen muß, wenn man Hydrate oder andere Verbindungen in Lösungen nachweisen will. Der sichere Weg ist der, den Jones einschlug, indem er die beiden zu prüfenden Stoffe — hier Schwefelsäure und Wasser — in einem flüssigen Lösungsmittel auflöste und die Anzahl anwesender Moleküle mittels einer der Raoult'schen Methoden bestimmte. Andere Methoden, die sich auf keine theoretischen Grundlagen stützen können, müssen mit viel Vorsicht angewendet werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, in ganz verkehrte Schlußfolgerungen zu geraten. Die Methode von Jones hat den Nachteil, daß sie die Verbindungen in Gegenwart eines dritten Körpers nachweist, des Lösungsmittels, das in großem Überschuß zugegen ist. Auf alle Fälle ist es sicher, daß die Verbindungen, die in Gegenwart dieses Lösungsmittels bestehen, auch bestehen, wenn das Lösungsmittel nicht da ist. Zur Prüfung der Stoffe ohne Gegenwart eines dritten Stoffes als Lösungsmittel ist die Leitfähigkeitsmethode anwendbar, die einen höheren Grad von Zutrauen verdient als andere Methoden, weil sie besser diskutiert ist.

Es ist schade, daß die Arbeit, die auf die Aufklärung dieser Fragen verwendet worden ist, nicht von klaren theoretischen Überlegungen geleitet worden ist, und daß deshalb viele Resultate nur zweifelhaften Wert haben. Aber die wenigen Untersuchungen auf solider theoretischer Grundlage — die einzigen beinahe, die positive Resultate gegeben haben, sind die über die Wasser-Schwefelsäure-Verbindungen — scheinen zu beweisen, daß Hydrate ebensowohl in Lösungen wie im festen Zustand existieren. Die Hydrate mit großem Molekulargewicht, wie z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$, selbst $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$, deren Existenz man aus verschiedenen physikalischen Eigenschaften herleiten wollte, scheinen in Lösungen nicht vor-

handen zu sein, wenigstens nicht in irgend erheblichem Umfang. In der anorganischen Natur scheinen Moleküle, die sich aus einer sehr großen Anzahl Atome aufbauen, nicht beständig zu sein.

4. Kapitel: Diskussion der Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes.

Wir haben schon bei mehreren Gelegenheiten darauf hingewiesen, wie die Existenz von vielen Atomarten und ihr Vorkommen in Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, das Besondere und von allen physikalischen Verhältnissen Abweichende der Chemie ausmacht. Es erscheint viel natürlicher, nur eine ursprüngliche Stoffart als vorhanden anzunehmen, und man könnte vermuten, daß dieser Urstoff der Lichtäther sei, der den ganzen Raum samt den Intervallen zwischen den materiellen Molekülen ausfüllt. Das Bestreben ist immer von neuem hervorgetreten, eine Vorstellung von der Umwandlung des Äthers in Materie und umgekehrt zu gewinnen. Nach dieser Ansicht muß das, was wir Materie nennen, ein Teil des Äthers sein, der sich irgendwie von dem gewöhnlichen, unwägbaren, den Raum erfüllenden Äther unterscheidet. Die einfachste Annahme scheint zu sein, daß der Unterschied in dem Bewegungszustand besteht. Nun lehrt die Hydrodynamik, daß in einer reibungslosen Flüssigkeit Wirbel existieren können und daß diese Wirbel vollständig unzerstörbar sind. Die Vorstellung solcher unzerstörbaren Wirbel bietet einige Analogie mit der Idee unzerstörbarer Atome, die wir uns auf Grund unserer chemischen Erfahrungen gebildet haben. Mathematische Physiker haben sich auch bemüht, andere Eigenschaften von Wirbeln aufzufinden, die mit den experimentell bekannten Eigenschaften der Atome übereinstimmen, und diese Arbeit ist teilweise von Erfolg gekrönt worden. Aber die große Schwierigkeit, diese Hypothese zu handhaben, steht im schroffen Gegensatz zu der Einfachheit, die die Ableitungen aus der Atomtheorie auszeichnet. Da aber eine Theorie desto besser ist, je leichter sie zu behandeln ist, ebenso wie ein Werkzeug, so ist die Vorstellung, daß die Materie aus Ätherwirbeln besteht, von den Chemikern nicht viel aufgenommen worden. So viel ich weiß, hat diese Idee zu der Entdeckung keiner neuen Erscheinung und keines neuen Gesetzes geführt. Dazu kommt, daß es schwer ist, sich etwas derartiges, wie eine reibungslose Flüssigkeit, vorzustellen, da alle Flüssigkeiten, mit denen wir zu tun haben, durch ihre Reibung charakterisiert sind. Ferner können die Wirbel in einer reibungslosen Flüssigkeit ebensowenig erzeugt werden, wie es unmöglich ist, sie zu vernichten. Sie müßten seit Ewigkeit bestanden haben und wären von dem gewöhnlichen Äther in derselben Art verschieden, wie

Materie. Ich bin deshalb der Meinung, daß es praktischer ist, Daltons einfache Atomtheorie beizubehalten, als sie durch die in vielen Beziehungen allerdings sinnreiche Hypothese der Ätherwirbel zu ersetzen.

Wir haben gesehen, daß bei manchen Operationen, z. B. Gefrieren oder Destillieren einer Mischung, die Anteile, die sich von der Flüssigkeit scheiden, dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit haben. Solche Mischungen nennt man hylotrop. Wenn wir uns eine hylotrope Mischung vorstellen, die, vielen Trennungsoperationen unterworfen, immer ihre Zusammensetzung beibehält, so würden wir diese Mischung ein chemisches Individuum nennen. So ist das Wasser ein chemisches Individuum, weil man es destillieren und frieren lassen kann, dabei die Bedingungen, z. B. den Druck, beliebig ändern kann, und doch immer wieder das ursprüngliche Wasser mit denselben unveränderten Eigenschaften zurück erhält. Aber wenn wir das Wasser auf eine sehr hohe Temperatur, 2000° beispielsweise, erhitzen, so dissoziiert es teilweise in Wasserstoff und Sauerstoff (wie Deville¹⁾ nachgewiesen hat). Dieselbe Spaltung kann mittels des elektrischen Stromes hervorgebracht werden. Deshalb sagen wir, daß Wasser eine chemische Verbindung ist. Solche chemische Individuen, welche unter allen äußeren Bedingungen dieselbe Zusammensetzung behalten, würde man Elemente nennen. In unserer Zeit hat ein böhmischer Chemiker und Naturphilosoph, Franz Wald,²⁾ die Meinung geäußert, daß die konstante Zusammensetzung chemischer Produkte von der Art abhängt, wie wir sie darstellen. Er weist darauf hin, daß viele Versuche zu dem Zweck gemacht worden sind, die Atomhypothese entbehrlich zu machen. „Man könnte wohl“, sagt Wald, „diesen Umstand als Beweis anführen, daß diese Hypothese den menschlichen Geist nicht befriedigen kann. Allein, soweit mir derartige Versuche bekannt worden sind, tragen sie sämtlich das Merkmal eines kühnen Gedankenfluges, ja, ich möchte sagen, des Leichtsinnes. Schwierigkeiten existieren für die meisten Autoren, welche sich mit dem Problem befaßt haben, überhaupt nicht, ihnen ist alles klar und deutlich, nur im Leserkreise finden sich keine Anhänger.“

Wald versucht einen neuen Weg. Er behauptet, daß der Chemiker seine Substanzen, ohne sich der Absicht bewußt zu sein, so bereitet, daß sie den Gesetzen der konstanten und multiplen Proportionen folgen. Den Einwand, daß die Natur auch chemische Individuen hervorbringt, weist er zurück, indem er hervorhebt, daß chemisch reine Stoffe in der Natur sehr selten sind, und ferner, daß die Prozesse, durch die in der Natur chemische

¹⁾ Deville, Compt. rend. 45, 857, 1857. 56, 195, 1863.

²⁾ Wald: Z. f. phys. Ch. 18, 337—375, 1895, 19, 607—624, 1896.

Individuen entstehen, eine auffallende Ähnlichkeit mit Laboratoriums-Methoden aufweisen.

Um diese Behauptung besser zu verstehen, wollen wir kurz die Bedingungen überschauen, die in der Natur die Entstehung chemischer Körper beherrschen.

Schon die Philosophen des Altertums bemerkten die große Verschiedenheit der drei Aggregatzustände, in denen die Naturprodukte uns entgegentreten, des gasförmigen, flüssigen und festen. Der gasförmige und der flüssige Aggregatzustand stehen nach heutiger Anschauung in sehr naher Beziehung zueinander, und es ist möglich, eine Substanz stetig aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überzuführen und umgekehrt. Die gemeinsame Eigentümlichkeit dieser beiden Zustände ist die Beweglichkeit der Stoffteilchen gegeneinander. Wenn wir zwei Gase, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, so in ein Gefäß bringen, daß der leichtere Wasserstoff obenauf ist, so finden wir, daß sich die Gase miteinander mischen. Wir nennen diesen Prozeß Diffusion, und sein Effekt ist schließlich eine gleichförmige Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, die entgegen der Schwerkraft zustande gekommen ist. Um diese Erscheinung zu verstehen, scheint es notwendig, anzunehmen, daß die letzten Teilchen beider Gase — die Moleküle — in unablässiger Bewegung begriffen sind, die sie bis zur vollständigen Mischung durcheinander treibt. (Von dem außerordentlich kleinen Einfluß der Schwere oder anderer äußerer Kräfte auf das Gleichgewicht sehen wir hier ab.)

Das gleiche gilt von zwei Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen ineinander lösen, z. B. Alkohol und Wasser. Wir nehmen daher eine analoge Bewegung der Flüssigkeitsteilchen an. Eine neue Erscheinung, auf die wir hier stoßen, ist der häufige Fall, daß sich zwei Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mischen, z. B. Äther und Wasser.

Wenn wir nun zu festen Körpern übergehen, wird alles ganz anders. Wir können einen Eiskristall und einen Chlornatriumkristall noch so dicht aneinander legen, bei einer Temperatur unter $-21,3^{\circ}\text{C}$ bleiben sie unverändert, sie mischen sich nicht miteinander. Darauf beruht die alte Regel, die schon den Alchemisten bekannt war, daß im allgemeinen nur gelöste, d. h. flüssige, oder gasförmige Stoffe, nicht aber feste Körper, chemisch reagieren. Die Moleküle starrer Körper unterscheiden sich von denen der Flüssigkeiten durch die Eigentümlichkeit, daß sie an bestimmte relative Lagen fest gebunden sind. Es ist wahrscheinlich, daß sie sich bewegen, aber dann nur so, daß sie um eine mittlere Lage schwingen. Es gibt einige Bemerkenswerte Ausnahmen von dieser Regel. Einige feste Stoffe mischen sich

zu sogenannten „festen Lösungen“, die zuerst von van't Hoff¹⁾ charakterisiert worden sind. So diffundiert Gold in Blei, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Bei Temperaturen, die sich dem Schmelzpunkt des Bleies nähern, geht der Prozeß viel schneller vor sich, wie Roberts-Austen²⁾ gezeigt hat. Aber die „festen Lösungen“ sind seltene Erscheinungen, so daß wir hier davon absehen können.

Die Fähigkeit der Flüssigkeiten, fremde Substanzen aufzulösen, hängt eng mit der Beweglichkeit ihrer Moleküle bei verhältnismäßig großer Dichte zusammen. Den starren Körpern fehlt diese Eigenschaft, abgesehen von den festen Lösungen. An Stelle der Eigenschaft, sich zu mischen, die wir an den Molekülen der gasförmigen und flüssigen Stoffe beobachten, finden wir bei den Molekülen der festen Körper die umgekehrte Tendenz, sich unter der Wirkung der Kapillarkräfte abzusondern. Um die Wirkung der Kapillarkräfte zu beleuchten, wollen wir annehmen, wir hätten acht Wassertropfen von 0,01 mm Durchmesser und einen Tropfen vom doppelten Durchmesser. Das Volumen wäre in beiden Fällen dasselbe, die Oberfläche aber im ersten doppelt so groß wie im zweiten. Die Kapillarkräfte streben allgemein dahin, die Oberfläche der Körper zu verkleinern, das zweite System ist daher stabiler als das erste, und wenn einer von den acht Tropfen etwas größer ist als die sieben anderen, so müssen sie auf ihn überdestillieren, wie Lord Kelvin gezeigt hat. Dieselbe Überlegung gilt für feste Körper, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, z. B. Kristalle. Daher wachsen große Kristalle auf Kosten der kleinen. Vulkanische Gesteine, die schnell erstarrt sind, wie Obsidian, haben eine glasartige Struktur, ihre Kristalle haben nicht Zeit gehabt, auf Dimensionen zu wachsen, die größer als die Wellenlängen des Lichtes sind. Gesteine andererseits, die sich aus dem feuerflüssigen Zustand langsam abgekühlt haben, wie die Granite, enthalten ziemlich große Kristalle. Die glasigen Silikate wiederum, die z. B. das gewöhnliche Fensterglas bilden, entglasen mit der Zeit, d. h. einige ihrer submikroskopischen Kristalle werden groß. Die Kristalle, die sich aus wässriger Lösung abgeschieden haben, sind im allgemeinen viel größer als die aus geschmolzenen Salzen, besonders aus geschmolzenen Silikaten. Diese Eigentümlichkeit beruht wahrscheinlich auf der höheren Fluidität wässriger Lösungen im Vergleich zu Silikatschmelzen.

Die Laboratoriumstechnik macht sich diese natürliche Eigenschaft der Kapillarkräfte zunutze, um reine Stoffe in fester Form darzustellen, indem man sie aus ihren Lösungen auskristallisieren läßt. Die wiederholte Destillation benutzt der Chemiker nur dann zur Trennung seiner Produkte,

¹⁾ van't Hoff, Z. f. phys. Ch. 5, 322, 1890.

²⁾ Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. 67, 100, 1900.

wenn die Kristallisation zu schwierig anzuwenden wäre, z. B. bei der Trennung von Alkohol und Wasser, wo man bei sehr niedrigen Temperaturen kristallisieren lassen müßte. Es wäre richtiger zu sagen, daß die Methoden der Laboratoriumsarbeit den Methoden der Natur ähnlich sind, als das Umgekehrte, wie es Wald hinstellt.

Nun sind die meisten Substanzen, natürliche sowohl wie künstliche, bei gewöhnlicher Temperatur fest, und die festen Körper befolgen das Dalton'sche Gesetz. Aber auch bei der Bereitung von Gasen stellen wir in den meisten Fällen reine Substanzen dar (oder fast reine — ein gutes Beispiel dafür war der aus Luft dargestellte Stickstoff —), und das Daltonsche Gesetz gilt daher auch für diese; in der Tat haben wir gesehen, daß Dalton sein Gesetz hauptsächlich aus Beobachtungen an Gasen ableitete.

Wenn die Temperatur so hoch wäre, daß kein Körper mehr in festem Zustande vorhanden wäre, wie es wahrscheinlich unterhalb einer gewissen Tiefe in der Erde der Fall ist, so wäre es ganz unmöglich, Chemie zu studieren, denn es wären dann keine Gefäße vorhanden, um die chemischen Produkte zu isolieren. Sie würden ineinander diffundieren und einige wenige Phasen bilden, deren jede eine untrennbare Mischung weit voneinander verschiedener Molekülarten enthalten würde. Die Chemie ist begründet auf die Existenz fester Körper.¹⁾ Die festen (kristallisierten) Körper aber befolgen Daltons Gesetz, und deshalb ist es nicht richtig, zu behaupten, daß die Anwendbarkeit dieses Gesetzes auf einer willkürlichen Abgrenzung beruht.

Wir kehren noch einmal zu Walds Ansichten zurück. Er sagt, daß wir die konstante Zusammensetzung als Probe auf die chemische Reinheit betrachten und deshalb die Substanzen solange umarbeiten, bis sie konstante Proportionen zeigen. Das mag für die Gegenwart wahr sein, aber zur Zeit, als Berthollet seinen Streit mit Proust hatte, oder als Dalton sein Gesetz entdeckte, war es nicht wahr. Damals war die Ansicht vorherrschend, daß die Bestandteile der chemischen Verbindungen durch Kräfte zusammengehalten werden, die analog der besterforschten Kraft, nämlich der Schwerkraft, wirkten. Von dieser Ansicht ging Berthollet aus und kam zu dem Schlusse, daß chemische Verbindungen eine konstante Zusammensetzung nicht haben können. In der Tat, wenn eine Menge Sauerstoff der Sonne entspricht, und verschiedene Mengen Wasserstoff den Planeten, so können wir soviel Wasserstoff-Planten zubringen, wie wir wollen, sie werden alle von der Sauerstoff-Sonne angezogen werden. Mit anderen Worten, das

¹⁾ Dasselbe gilt für die Geometrie: „Wenn es keine feste Körper in der Natur gäbe, so würde auch die Geometrie nicht existieren“ sagt Poincaré (*La science et l'hypothese* S. 80).

Sonnen- und Planetensystem, das eine Menge Wasser darstellt, muß jeden beliebigen Wasserstoffgehalt aufweisen können, oder Wasser könnte nach dieser Auffassung keine konstante Zusammensetzung haben. Nur durch wirkliche experimentelle Erfahrung kam Proust zu dem Schlusse, daß sich Sauerstoff mit Zinn nur in zwei vollkommen bestimmten Verhältnissen verbindet, entgegen den herrschenden Ansichten jener Zeit, die durch Berthollet vertreten sind. Ebenso ging Dalton in seiner klassischen Untersuchung über die multiplen Proportionen vor. Die chemischen Verbindungen, die er untersuchte, nahm er, wie sie zu jener Zeit zu finden waren, natürlich vorkommend oder dargestellt nach Methoden, die Chemiker wie Cavendish, Priestley, Davy und er selbst erfunden hatten, ohne an die konstante Zusammensetzung zu denken. Danach scheint mir Walds Grundannahme, daß wir eine Substanz als einfaches chemisches Individuum nicht anerkennen, wenn sie nicht eine konstante Zusammensetzung hat, für die Zeit der Begründung von Daltons Gesetz nicht haltbar. Später, als das angehäuften experimentelle Material eines Jahrhunderts die Gültigkeit dieses Gesetzes mit Evidenz gezeigt hatte, schien es so wohl begründet, daß man es als Prüfstein für die Reinheit chemischer Individuen anwenden konnte. Da diese Anwendung des Gesetzes nie zu falschen Schlüssen geführt hat, haben wir einen neuen starken Beweis zugunsten seiner Gültigkeit gewonnen. Walds Anschauung scheint einen „circulus in demonstrando“ einzuschließen. Daher meine ich, daß die Worte, die Helmholtz in seiner Faraday-Vorlesung 1881 sagte, noch Bestand haben: „Wir haben noch keine genügend ausgebildete Theorie, die alle Tatsachen der Chemie so einfach und so zusammenhängend erklären könnte, wie die atomistische Theorie in der Gestalt, wie die moderne Chemie sie entwickelt hat.“

Die Ansichten von Wald haben in jüngster Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, seitdem Ostwald in seiner Faraday-Rede ihnen die Stütze seiner großen Autorität verliehen hat.¹⁾

Auch der berühmte Physico-Chemiker Le Chatelier hat an mehreren Stellen sich in einer Weise ausgesprochen, die für die Waldschen Ansichten günstig erscheint.²⁾

Die Aufsehen erregenden Ansichten von Ostwald haben eine Discussion der vorliegenden Frage veranlaßt, durch welche jetzt wohl volle Klarheit gewonnen worden ist. Ostwald sagt, daß auch ein Gesetz angenommen werden müßte, das er „das Gesetz der integralen Reaktionen“³⁾ nennt. Es sagt, was a priori nicht verständlich ist, daß die Menge von

¹⁾ Ostwald, Faraday-Rede 1904; Journ. Chem. Soc. Vol. 25 p. 518.

²⁾ Le Chatelier: Leçons sur le carbone S. 378, 379, 385 und 400.

³⁾ Ostwald: Prinzipien der Chemie, S. 383. Leipzig 1907.

einem Grundstoff B in der Verbindung AB genau dieselbe ist wie in der Verbindung ABC. Als Beispiel führt er die von Berzelius untersuchte Oxydation von Schwefelblei, PbS , durch Salpetersäure zu Bleisulfat, PbSO_4 , an, welches Blei und Schwefel in genau demselben Verhältnis wie das Schwefelblei enthält.¹⁾

Hat man nun die Verbindung ABC, so sind auch die Verbindungen AB, AC und BC gegeben, und man kommt offenbar durch solche Kombinationen zu sogenannten Äquivalentgewichten. Sind daher in H_2O 2 g Wasserstoff 16 g Sauerstoff äquivalent, und geht Wasserstoff eine höhere Verbindung mit Sauerstoff ein, so müssen sich nach dem „Gesetz der integralen Reaktionen“ die 18 g Wasser mit einem Äquivalent Sauerstoff verbinden, und demnach die Verbindung H_2O_2 , Wasserstoffsuperoxyd, geben. Auf diese Weise wird das Gesetz der multiplen Proportionen verständlich.

So weit herrscht also volle Einigkeit.

Sehen wir aber jetzt zu, ob dieses neue Gesetz soviel leistet wie die alte Atom-Theorie. Ostwald diskutiert die Frage der Isomerie, d. h. der Eigentümlichkeit, daß zwei oder mehrere Körper, z. B. die vielen Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, genau dieselbe Zusammensetzung haben und doch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, eine Eigentümlichkeit, die von der Atomtheorie so erklärt wird, daß die Atome in den beiden Fällen verschieden räumlich angeordnet sind. Die Isomerie ist bisher nur mit Hilfe der Atomtheorie aufgeklärt worden, und die Hoffnung, daß es „in einer vielleicht nicht zu fernen Zukunft“²⁾ gelingen wird, die Isomeriefälle ohne Atomhypothese zu erklären, ist, wie oben (S. 5) angedeutet wurde, kein genügender Grund, diese aufzugeben. Es wird auch gesagt, daß „isomere Stoffe dadurch gekennzeichnet sind, daß sie unter gleichen Umständen verschiedene Energiemengen besitzen“ und daß daraus eine Erklärung der Isomeriefälle herausgebildet werden könnte. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, denn Rechtsweinsäure und Linksweinsäure besitzen genau dieselbe Verbrennungswärme und dieselbe freie Energie, und ähnliches gilt für alle Fälle von sogenannter optischer Isomerie. Ostwald sagt selbst, daß die Linksweinsäure „in jeder chemischen und physikalischen Eigenschaft“ (also auch in bezug auf den Energieinhalt) „mit der rechten übereinstimmt, nur daß sie die Polarisationssebene des Lichtes um ebensoviel nach links wie diese nach rechts dreht“.³⁾

Die Vorzüge der atomistischen Anschauung werden auch von den Gegnern zugegeben. Wald sagt z. B.: „Den Nutzen der Atomhypothese

¹⁾ Ostwald: Leitlinien der Chemie, S. 58 und 64. Leipzig 1906.

²⁾ Ostwald: Leitlinien der Chemie S. 153—155.

³⁾ l. c. S. 148.

sieht jedermann, und darum kann nicht oft genug betont werden, wie sehr die Atomhypothese der Chemie anderweitig schadet.“ Die Atomhypothese soll „ein gewaltiges Hindernis sein, welches unbedingt beseitigt werden muß, wenn ein Fortschritt ermöglicht werden soll“ im Studium „der Gesetze, welche die chemische Veränderlichkeit der Phasen begrenzen“. Soviel man aber ersehen kann, hat die Anwendung der Atomhypothese nicht die Entwicklung der Phasenlehre durch Roozeboom²⁾ und seine Schüler beeinträchtigt.

Leichter verständlich ist der Ausspruch von Le Chatelier³⁾. „Die Chemiker wurden durch die Einfachheit der theoretischen Ansichten von Proust verleitet, ohne Diskussion anzunehmen, daß die chemischen Verbindungen unveränderliche Zusammensetzung haben. Gewissermaßen wurde dadurch ein sehr rapider Fortschritt unserer chemischen Kenntnisse hervorgerufen, denn das Gesetz von Proust trifft in einer großen Anzahl Fälle zu.“ „Dagegen wurden unsere Kenntnisse auf einem Nachbargebiet sehr verlangsamt; die Mischungen nach veränderlichen Proportionen, d. h. die Lösungen, die chemischen Gleichgewichtssysteme, von welchen Berthollet eine große Zahl studiert hatte, wurden während sechzig Jahre beiseite gelassen.“

Dies mag nun richtig gewesen sein, jetzt ist kein Grund mehr vorhanden zu behaupten, daß die Theorie der Lösungen durch die Atomhypothese zurückgehalten wird. Daß die Bearbeitung der Theorie der Lösungen und der chemischen Gleichgewichte nicht schon vor hundert Jahren ihre Blütezeit erreichte, sondern erst vor etwa zwanzig Jahren, beruht ohne Zweifel darauf, daß sie eine nicht unbedeutende Entwicklung der Thermodynamik und der Elektrizitätslehre voraussetzte, welche erst am Ende des vorigen Jahrhunderts erreicht war.

Es ist übrigens für unsere außerordentlich kritische Zeit charakteristisch, daß die Einwände gegen die atomistische Hypothese gerade zu einer Zeit hervorgetreten sind, da dieselbe ihre größten Triumphe auf dem Gebiete der Physik feiert (vgl. Kap. 8 und 9)⁴⁾. Auf alle Fälle kann man ja nur dankbar sein, daß durch die genannte Diskussion unsere Ansichten noch mehr geklärt und befestigt wurden.

In seiner Faraday-Vorlesung versucht Ostwald auch das Gesetz von den multiplen Proportionen und von den in verschiedenen Verbindungen

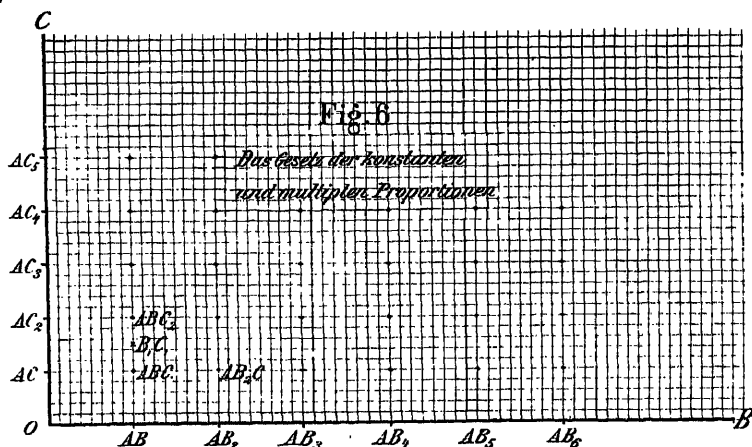
¹⁾ Wald, Zeitschrift f. physikal. Chemie 43, 310. 1908.

²⁾ Bakhuis-Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig 1901 und 1904.

³⁾ Le Chatelier; l. c. S. 400.

⁴⁾ Eine Übersicht über die gegen Wald angeführten Gründe hat O. de Vries geliefert (Zeitschr. f. physikal. Ch. 62, 308, 1908).

konstanten Verbindungsgewichten aus dem Gesetz der konstanten Proportionen abzuleiten. Wenn drei Elemente, A, B und C Verbindungen AB, AC, BC und ABC miteinander eingehen, so denken wir uns erst die Verbindung AB aus A und B entstanden, welche in AB in bestimmten Proportionen eingehen. Wir bilden jetzt die Verbindung ABC. Dabei setzt Ostwald voraus (vgl. S. 44), daß die konstante Proportion der Elemente A und B dabei unverändert bleibt, was ja ohne weiteres aus der Atomtheorie folgt. Aber mir scheint es ebensowohl denkbar, daß, wenn die Menge von A als Einheit genommen wird, die Menge B in AB gar nicht dieselbe wie in ABC ist. Die Menge B, welche mit der Einheit von A sich verbindet, ist, allgemein genommen, eine Funktion von der Menge von C, welche in die Verbindung eingeht. Daß diese Funktion die möglichst einfache Form einer Konstanten



annimmt, muß als eine Erfahrungstatsache betrachtet werden und kann nicht als a priori selbstverständlich angesehen werden. Das wurde auch später von Ostwald zugegeben, indem das Gesetz der integralen Reaktionen als eine Erfahrungstatsache hingestellt wurde. Ähnliches gilt für die Menge von C, welche mit der Einheit A sich verbindet, als Funktion von der in die Verbindung eingehenden Menge B.

In ähnlicher Weise leitet Ostwald das Gesetz der multiplen Proportionen ab. Gegen diese Ableitung lassen sich dieselben Einwände beibringen. Das Gesetz der multiplen Proportionen kann durch obenstehende graphische Darstellung illustriert werden. Die Menge von A, welche mit verschiedenen Mengen von B und C sich verbindet, werde als Einheit genommen. Die Zusammensetzung der Verbindungen AB_1 , AB_2 , AB_3 usw. ist durch äquidistante Punkte (im Abstand b) auf der B-Achse repräsentiert, d. h. die Mengen von B, die in den verschiedenen Verbindungen mit der

Mengeneinheit von A verbunden sind, stehen in einfachen rationalen Verhältnissen untereinander. (Einige dieser Punkte mögen fehlen, wenn die entsprechenden Verbindungen nicht bekannt sind.) In ebenderselben Weise werden die Verbindungen von A und C durch äquidistante Punkte auf der C-Achse dargestellt, deren Entfernung c heißen möge.

Alle Verbindungen von A, B und C werden durch die übrigen Punkte im Schema dargestellt, deren Abszissen, bzw. Ordinaten einfache Multiplen von b bzw. c sind. Das Gesetz von der konstanten Zusammensetzung der Verbindung ABC verlangt nur, daß das Verhältnis von den eingehenden Mengen von B und C unabhängig ist von der Darstellungsweise dieser Verbindung. Der Punkt, welcher diese Verbindung graphisch repräsentiert, kann aber eine beliebige Lage im Koordinatensystem BC einnehmen und keine aprioristische Anschauung kann im Gegensatz zu Ostwalds Ansicht (von 1904) zu dem Schluß führen, daß er mit einem der vorhin erwähnten Punkte zusammenfällt. Ebenso ist es nicht a priori einzusehen, daß die Verbindung BC, in welche A nicht eingeht, durch den charakteristischen Punkt der Verbindung ABC mit dargestellt wird, was das Verhältnis der Mengen B und C betrifft, die sie enthält.

Vielmehr kann ihre Zusammensetzung, wenn B festgesetzt ist, durch einen beliebigen Punkt, B_1C_1 oberhalb oder unterhalb ABC, dargestellt werden.

5. Kapitel: Elektrische Kräfte zwischen Atomen. Das Faradaysche Gesetz.

Wie wir oben (S. 14) gesehen haben, war Newton ein Anhänger der Atomtheorie. Nachdem er die so hoch bewunderte Theorie von der Anziehung zwischen den Himmelskörpern ausgearbeitet hatte, war es kein Wunder, daß man in der schwach entwickelten Chemie seine Zuflucht zu Kräften nahm, die der Newtonschen Anziehungskraft ähnelten. Diese Ansicht herrschte ganz ohne Konkurrenz bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts und bisweilen findet man noch Entwicklungen, die darauf bauen, daß die Anziehungen der Atome ihren Massen proportional sind.¹⁾ Berthollet²⁾ schreibt: „Es ist wahrscheinlich, daß die chemische Affinität und die astronomische Anziehungskraft nichts anderes sind, als dieselbe Eigen-

¹⁾ Vgl. z. B. W. Vaubel: Journal für praktische Chemie, N. F. 55, 542, 1897. 57, 537, 1898, Zeitschrift für angew. Chemie 1902, Heft 17.

²⁾ Berthollet, Essai de statique chimique, Paris au IX, 1803. S. 1.

schaft.“ Bergman, der die herrschenden Ansichten über chemische Kräfte am Ende des 18. Jahrhunderts am klarsten ausgedrückt hat, war ein entschiedener Gegner von Berthollet. Er äußert sich ausnehmend sachgemäß folgendermaßen: „Es ist bekannt, daß in der ganzen Natur ein Bestreben der Körper, sich zu vereinigen, obwaltet. Dasjenige, welches die Himmelskörper in ihren Bewegungen leitet, ist durch die Aufmerksamkeit der Mathematiker zunächst ihren Massen direkt und dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional befunden. Zwischen kleineren Körpern auf unserem Planeten herrscht jedoch keineswegs dieses Gesetz, sondern obgleich Massen und Entfernungen gleich sind, findet man doch sehr bedeutende Unterschiede je nach der verschiedenen Natur der Stoffe. Daß dieselbe Kraft im großen ein ganz anderes Verhalten zeigt als im kleinen, glaube ich aus triftigen Gründen, kommt daher, daß die Figur nicht merklich die Bewegungen der Himmelskörper beeinflusst, deren Durchmesser als unendlich klein im Vergleich zu ihren Entfernungen angenommen werden können, so daß sie als schwere Punkte betrachtet werden können; wogegen, wenn die Entfernungen gering sind, vermutlich die Form und Lage jedes Partikelchens seine Wirkung beeinflusst.“¹⁾ Guldberg und Waage nahmen die Bertholletsche Ansicht, daß die chemische Wirkung von den Massen der wirkenden Körper abhängig ist, wieder auf, aber sie setzten sie nicht wie Berthollet diesen Massen proportional, sondern nach einer Potenz von denselben.²⁾ Später gingen sie aber zu der einfachen Bertholletschen Annahme zurück.³⁾ Erst in ihrer dritten Bearbeitung ihres Gesetzes der chemischen Massenwirkung⁴⁾, also so spät wie 1879, gingen sie zu einer zweckmäßigeren kinetischen Betrachtungsweise über.

Wie wir bereits gesehen haben, ist es unmöglich, anzunehmen, daß die Kraft, die die Atome im Molekül zusammenhält, in einer Anziehung nach ähnlichen Gesetzen wie die der Schwerkraft besteht. Betrachten wir den einfachsten Fall einer Verbindung von nur zwei Atomarten, so muß in einer solchen binären Verbindung in vielen Fällen, z. B. HCl, die chemische Anziehung zwischen den beiden Atomarten von einer solchen Natur sein, daß die eine Art Atome, sobald sie sich mit der äquivalenten Masse der anderen Atomart vereinigt hat, auf weitere Atome dieser zweiten Art überhaupt

¹⁾ Vorrede, geschrieben 7. Nov. 1774, zu „Scheffers kemiske Föreläsningar“ 2. Aufl. Stockholm 1796, S. 4.

²⁾ Guldberg und Waage, Christiania Videnskabselskabs Forhandlinger 1864 und 1865 S. 44. Ostwalds Klassiker No. 104, S. 3.

³⁾ Guldberg und Waage, Etudes sur les affinités chimiques, Universitäts-Programm Christiania 1867. S. 6. Ostwalds Klass. No. 104, S. 10.

⁴⁾ Journal für praktische Chemie, N. F. 19, 69, 1879. Ostwalds Klassiker No. 104, S. 126.

keine Anziehung mehr ausübt. In der Physik haben wir einen ähnlichen Fall in der Anziehung zweier elektrisch geladener Körper. Wir nehmen einen Körper A an, geladen mit der positiven Elektrizitätsmenge a , der negativ geladene Körper B anzieht, von denen jeder die Elektrizitätsmenge b mit sich führen soll. Angenommen, einer dieser Körper B werde dem Körper A so weit genähert, daß ihre Ladungen einander dicht benachbart sind, so wird der Komplex $A + B$ auf negative Körper eine Anziehung von der Größe ausüben, als ob er die positive Ladung $a - b$ trüge. Er wird weitere negative Körper B anziehen und sich mit ihnen vereinigen, bis eine Verbindung $A + nB$ entstanden ist, die elektrisch neutral ist, indem nämlich die Ladung a von A mit entgegengesetztem Zeichen gleich der Ladung $n b$ der n Körper B ist. Wenn wir diese Analogie auf chemische Verbindungen anwenden wollen, von denen wir wissen, daß sie elektrisch neutral sind (soweit sie nicht künstlich elektrisiert sind), so kommen wir zu dem Schluß, daß in jedem Molekül eine oder mehrere Einheiten sowohl positiver wie negativer Elektrizität vorhanden sind, und zwar derart, daß die Anzahl positiv elektrischer Einheiten, die mit den positiv geladenen Atomen der Verbindung verbunden sind, genau gleich der Anzahl negativer elektrischer Einheiten ist, die mit den negativ elektrisierten Atomen derselben Verbindung vereinigt sind. Z. B. haben wir allen Grund anzunehmen, daß im Chlorwasserstoff-Molekül die Wasserstoffatome positiv geladen sind. Wenn wir die Ladung eines Wasserstoffatoms als Einheit wählen, dann muß das Chloratom mit derselben Einheit negativen Vorzeichens geladen sein. Wir müssen infolgedessen mit Helmholtz (in seiner Faraday-Vorlesung 1881) und J. J. Thomson¹⁾ der Elektrizität eine atomare Konstitution ebenso wie der Materie zuschreiben. Die Elektrizität kennt jedoch nur zwei Arten Atome, positive und negative, alle von derselben Größe. So entwickelt sich bei uns die Auffassung, daß die Kräfte, die die Atome im Molekül zusammenhalten, mit elektrischen Kräften sehr nahe verwandt sind, eine Auffassung, die oft bei den Chemikern vorherrscht hat, die sich mit elektrischen Problemen beschäftigt haben. Die Entwicklung dieser Idee ist von hohem Interesse und wir wollen jetzt dazu schreiten, ihre Geschichte zu überblicken.²⁾

In der Mitte des 18. Jahrhunderts waren die auffallenden Erscheinungen, die von der Elektrisiermaschine ausgehen, der Gegenstand vieler Forschungen. Die merkwürdigsten waren die physiologischen Wirkungen, die von der Mehrzahl der Experimentatoren studiert wurden, aber auch fast alle chemischen Produkte jener Zeit wurden der Wirkung der Elektrizität

¹⁾ Vgl. J. J. Thomson, Elektrizität und Materie. Braunschweig 1904.

²⁾ Diese Geschichte findet sich ausführlich dargelegt in Ostwald; Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Leipzig 1896.

unterworfen und gelegentlich wurden wertvolle Beobachtungen gemacht. So fand Beccaria, daß Metalloxyde reduziert werden, und stellte Zink und Quecksilber auf diese Weise dar. Etwas später führte Priestley seine großen Arbeiten über die Physik und Chemie der Gase aus. Er unterwarf Luft der Wirkung elektrischer Funken und fand, daß sich eine Säure bildet. Er hielt sie irrthümlicherweise für Kohlensäure, aber Cavendish erkannte sie als Salpetersäure. Priestley ließ auch durch Öl und Äther elektrische Funken schlagen und fand, daß sich ein wasserstoffhaltiges Gas dabei entwickelte. Van Marum wiederholte Beccarias und Priestleys Versuche in größerem Maßstab. Er fand, daß der elektrische Funke nicht nur Metalloxyde reduziert, sondern auch unter Umständen die Oxydation mancher Metalle hervorruft, z. B. des Bleies, mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft. Er fand auch, daß viele Flüssigkeiten und feste Körper unter dem Einfluß elektrischer Funken Wasserstoff abgeben, z. B. Alkohol und Kampfer. Bei seinen Versuchen gab Wasser Wasserstoff, aber keinen Sauerstoff; van Marum erklärte diese Tatsache daraus, daß sich der Sauerstoff mit dem absperrenden Quecksilber verband. Ammoniak gab ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

Etwas später (1789) gelang es Deimann und Paets van Troostwyk, Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen. Sie nahmen ein Rohr, in dessen oberes geschlossenes Ende ein Metalldraht eingesiegelt war. Dieser war mit dem einen Pole einer großen Reibungsmaschine verbunden, der andere Pol war mit einem Draht verbunden, der durch das offene untere Ende in das Rohr eingeführt wurde. Das Rohr war mit Wasser gefüllt und stand in einer Wanne mit Wasser, der elektrische Funke erzeugte Gasblasen im Wasser, die sich im oberen Teil der Röhre ansammelten und das Wasser niederdrückten, bis der obere elektrische Draht die Wasseroberfläche nicht mehr berührte. Dann ging der Funke durch die Gasmischung, die infolgedessen explodierte. Sie erwies sich als ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff. Wahrscheinlich war der größere Teil des Gases durch den thermischen Effekt des Funkens erzeugt und nur ein geringer Teil durch seine elektrolytische Wirkung, wie spätere Experimente von Perrot¹⁾ zu zeigen scheinen.

Ritter wiederholte diesen Versuch (1801), indem er Silberdrähte als Elektroden verwandte und die Lösung eines Silbersalzes statt des Wassers. Er fand, daß sich eine dünne Silberschicht am negativen Pol abschied. Wenn er den Strom wendete, löste sich diese Silberschicht wieder auf. Dieser Versuch dürfte der erste sein, der die elektrolytische Wirkung des Stromes klar feststellt.

Volta ordnete 1795 die Metalle in eine Reihe nach der elektrischen

¹⁾ Perrot, C. r. 46, 180. 47, 359, 1858.

Ladung, die sie bei Berührung annehmen. Ritter zeigte, daß man dieselbe Reihe erhält, wenn man die Metalle nach ihrer Fähigkeit ordnet, sich gegenseitig aus ihren Salzlösungen zu verdrängen.

Die Konstruktion der Voltaschen Säule durch Volta im Jahre 1880 gab den elektrischen Untersuchungen ein neues Gepräge. Die physiologischen Wirkungen der Säule, und die Größe der elektrischen Funken, die man damit erzeugen konnte, waren bei weitem nicht so auffällig wie die der alten Elektrisiermaschine, aber die Säule brachte viel größere chemische Wirkungen hervor. Der Unterschied zwischen der Säule und der Elektrisiermaschine ist der, daß die Säule Elektrizität in großer Menge, aber von niedrigem Potential liefert, während für die Elektrisiermaschine das Gegenteil gilt. Nun hängen die chemischen Wirkungen hauptsächlich von der Menge der Elektrizität ab, daher war die Säule für das Studium der elektrochemischen Erscheinungen von großer Bedeutung.

Die eigentümlichen Wirkungen der Voltaschen Säule erregten allgemeines Interesse, so daß binnen kurzer Zeit, nachdem sie konstruiert war, viele Arbeiten mit ihrer Hilfe ausgeführt wurden. So treffen wir schon im Jahre 1800 auf die klassische Arbeit von Nicholson und Carlisle über die Zersetzung des Wassers (das Salz gelöst enthielt) in Wasserstoff und Sauerstoff. Zuerst benutzten sie Messing-Elektroden und fanden, daß sich Wasserstoff an der Elektrode entwickelte, die mit dem Silberpol der Säule verbunden war. Die Säule war aus Paaren aufgebaut, deren jedes aus einem silbernen Halfcrown-Stück und einer Zinkplatte bestand, voneinander getrennt durch Stücke Pappe, die mit angesäuertem Wasser getränkt war. Der Silberpol war also der positive. Die andere Messing-Elektrode, die mit dem positiven Silberpol der Säule verbunden war, oxydierte sich, so daß kein freier Sauerstoff erschien. Später benutzten sie Platin-Elektroden, und fanden damit, daß der Sauerstoff, der sich am positiven Pole bildete, in Gasform abgegeben wurde, wenn auch seine Menge nicht so groß war, wie die des Wasserstoffs, der sich am negativen Pol entwickelte. Sie waren über diese Beobachtung sehr erstaunt, da sie erwartet hatten, an beiden Polen sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff in Freiheit gesetzt zu finden. Sie beobachteten auch, daß sich Lakmus am positiven Pol rot färbt, und daß chemische Prozesse in der Säule selbst vor sich gehen, während sie Elektrizität abgibt.

Davy stellte ebenfalls Versuche mit der Voltaschen Säule an, und wurde durch dieselben schon früh (1801) auf die Vermutung geführt, daß die chemischen Prozesse, die in der Säule vor sich gehen, die wahre Ursache des elektrischen Stromes sind, und nicht die Berührung der Metalle, wie Volta annahm. Er baute auch Säulen aus einem Metall (Kupfer) und zwei

Flüssigkeiten (einer Lösung von Salpetersäure und einer Lösung von Schwefelkalium), und bewies auf diese Weise die Richtigkeit seiner Anschauung. Damals nahm man an, daß das Wasser in Säure und Base zerlegt wird. Davy zeigte, daß diese Annahme sich nicht bestätigt, wenn reines Wasser in einem Goldgefäß elektrolysiert wird. Die falsche Beobachtung beruhte auf der Verwendung von Gefäßen aus Glas und ähnlichen Materialien, die vom Wasser angegriffen wurden. Wenige Jahre später stellte Davy zum erstenmal Alkali-Metalle dar, indem er Kali und Natron mit Hilfe des elektrischen Stromes zerlegte. Diese Untersuchungen sind später von Bunsen und seinen Schülern weitergeführt worden.

Diese glänzenden Entdeckungen und weitreichenden Untersuchungen brachten Davy auf den Gedanken, daß die chemische Affinität in einer elektrischen Ladung der Atome, die sich gegenseitig anziehen, ihren Grund hat. Er stützte sich auf die Ansicht von Volta, wonach zwei Körper, die in Berührung gebracht werden, mit entgegengesetzten Elektrizitäten geladen werden, und suchte die Quelle der elektrischen Ladungen der Atome in einer Wirkung der Berührung. Bei der Elektrolyse werden die Atome zu dem Pol gezogen, der das entgegengesetzte Zeichen ihrer eigenen elektrischen Ladung hat. Durch den elektrolytischen Prozeß werden die Atome in den ungeladenen Zustand zurückgeführt, der ihnen vor ihrer Vereinigung eigentümlich war.

Um dieselbe Zeit (1802) veröffentlichte Berzelius seine Untersuchungen über elektrochemische Fragen, die von ihm und Baron Hisinger ausgeführt waren. Sie zogen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

Neutrale Salze werden von dem elektrischen Strom zerlegt. Im allgemeinen werden chemische Verbindungen vom Strom zersetzt, und ihre Bestandteile sammeln sich an den Polen.

Zum negativen Pol wandern: Brennbare Substanzen (z. B. Wasserstoff), Alkalien und Erden; zum positiven Pol: Sauerstoff, Säuren und oxydierte Verbindungen. Derselbe Stoff kann in manchen Fällen zum positiven, in anderen Fällen zum negativen Pol wandern. So geht z. B. Stickstoff bei der Elektrolyse des Ammoniaks zum negativen Pol, bei der Elektrolyse von Salpetersäure dagegen zusammen mit Sauerstoff zum positiven Pol. Dieser Punkt wurde für Berzelius' elektrochemische Ansichten von Bedeutung: danach konnte dasselbe Atom sich bald wie ein positiv, bald wie ein negativ geladener Körper verhalten, je nach dem anderen Atom oder den Atomen, mit denen es verbunden ist.

Da alle Verbindungen des Sauerstoffs ihn am positiven Pol abgeben, so betrachtete Berzelius den Sauerstoff als die negativste von allen Substanzen. Nächst danach kamen Schwefel, Selen, Stickstoff, die Halogene,

Phosphor usw., die nur dann zum negativen Pol gingen, wenn sie aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff in Freiheit gesetzt wurden, sonst aber zum positiven Pol. Aus diesem Grunde stellte er andere Stoffe, die mit Sauerstoff Säuren geben, an das Sauerstoff-Ende seiner Reihe, und je stärker die Säure nach seiner Ansicht war, desto näher stellte Berzelius den betreffenden Stoff zum Sauerstoff.

Auf dieselbe Weise bestimmte Berzelius das Kalium als das positivste von allen Elementen. Dem Kalium reihten sich zunächst die anderen Alkalimetalle an, danach die Metalle der alkalischen Erden. Von diesen Metallen weiß man, daß sie alle anderen Metalle aus ihren wässerigen Lösungen verdrängen. Die übrigen Metalle wurden deshalb so angeordnet, daß von zwei Metallen dasjenige, das das andere aus seinen Salzen verdrängte, näher zum Kalium zu stehen kam als das andere. Wie Ritter schon gezeigt hatte, ist die Reihe der Metalle nach dieser Bestimmungsweise dieselbe, wie die Reihe, in die Volta sie nach ihren elektrischen Ladungen bei der Berührung ordnete, und Berzelius' Reihe der Elemente deckte sich daher auf der positiven Seite mit Voltas Reihe.

Die Reihe von Berzelius sollte, nach seiner Meinung, angeben, daß bei der Elektrolyse einer Verbindung das Element, das in der Reihe näher zum Sauerstoff steht, am positiven Pol abgeschieden wird, während das andere Element, das weiter vom Sauerstoff steht, positiver ist und am negativen Pole abgeschieden wird. Folgende ist seine Reihe der Elemente:

Sauerstoff	Tantal	Kobalt
Schwefel	Titan	Nickel
Selen	Silizium	Eisen
Stickstoff	Wasserstoff	Zink
Fluor	Gold	Mangan
Chlor	Osmium	Cer
Brom	Iridium	Tor
Jod	Platin	Zirkon
Phosphor	Quecksilber	Aluminium
Arsen	Rhodium	Yttrium
Chrom	Palladium	Beryllium
Vanadin	Silber	Magnesium
Molybdän	Kupfer	Kalzium
Wolfram	Uran	Strontium
Bor	Wismut	Barium
Kohlenstoff	Zinn	Lithium
Antimon	Blei	Natrium
Tellur	Kadmium	Kalium.

Berzelius' eigene Vorstellung von der Ursache der elektrischen Ladung der Atome war sehr unklar. Er war der Ansicht, daß die Atome schon ehe sie in Berührung kommen, elektrisiert sind. Jedes Atom kann zugleich sowohl positive wie negative Elektrizität tragen. Die Ladungen dachte er sich um zwei Pole gesammelt. Je nachdem die Wirkung des positiven oder des negativen Poles vorwiegt, zeigen die Atome positive oder negative Eigenschaften, d. h., werden zum negativen oder positiven Pol der Voltaschen Säule gezogen.

Ampère sprach 1821 die Meinung aus, daß die Atome eine gewisse unveränderliche elektrische Ladung besitzen, z. B. Kalium eine positive. Solange das Atom frei ist, hält es an seiner Oberfläche eine Ladung von gleicher Größe und entgegengesetztem Vorzeichen fest, die es aus dem umgebenden Medium zieht. Der ganze Komplex ist auf diese Weise neutral. Wenn ein negatives und ein positives Atom in Berührung kommen, brauchen

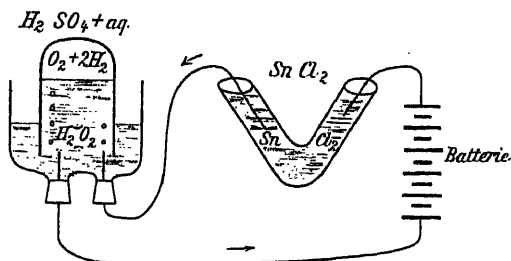


Fig. 7. Nach Faraday.

ihre Ladungen keine Elektrizität mehr aus dem umgebenden Medium anzuziehen, sondern binden sich gegenseitig, und die äußeren Ladungen verschwinden.

Über diese Frage kam es zu keiner Klarheit, bis Faraday 1834 sein Gesetz entdeckte, wonach bei der Elektrolyse verschiedener chemischer Verbindungen die gleiche Elektrizitätsmenge äquivalente Mengen der verschiedenen Produkte in Freiheit setzt, die an den Elektroden erscheinen. Er nannte diese Produkte „Ionen“ (das Wort bedeutet „Wanderer“, weil die Ionen aus der Flüssigkeit zu den Elektroden hinwandern). Zur Prüfung seines Gesetzes ließ er dieselbe Elektrizitätsmenge durch zwei hintereinander geschaltete Gefäße gehen, wie Fig. 7 zeigt. Wenn der Strom eine gewisse Zeit geflossen war, wurde die Menge der abgeschiedenen Ionen gemessen. Beispielsweise enthielt das eine Gefäß Stannochlorid, das durch eine untergestellte Spirituslampe im Schmelzen erhalten wurde, das andere Gefäß war ein Voltameter mit angesäuertem Wasser. Er fand, daß sich 3,2 Gran Zinn niedergeschlagen hatten, während im Voltameter 3,85 Kubik-

zoll Knallgas entwickelt waren, entsprechend 0,497 Gran. Da nun ein Neuntel oder 0,0552 des Knallgases Wasserstoff ist, so stehen die in den beiden Gefäßen ausgeschiedenen Mengen von Zinn und von Wasserstoff im Verhältnis $3,2:0,0552=57,9$. Nimmt man also Wasserstoff als Einheit, so wird das sogenannte elektrochemische Äquivalent des Zinns 57,9. Zu Faradays Zeiten wurde das chemische Äquivalent des Zinns mit 58 angegeben, also innerhalb der Versuchsfehler gleich dem neu bestimmten elektrochemischen Äquivalent. Es ist jetzt zu 59,4 bestimmt (Atomgewicht von $\text{Sn}=118,8$).

In derselben Weise bestimmte Faraday die sogenannten elektrochemischen Äquivalente verschiedener Stoffe, d. h. die Mengen, die durch ebensoviel Elektrizität ausgeschieden werden, wie die Gewichts-Einheit Wasserstoff. Er fand, daß die elektrochemischen Äquivalente vollständig den chemischen Äquivalenten entsprechen.

Merkwürdigerweise nahm Faraday trotzdem an, wie man aus seinen Veröffentlichungen sieht, daß ein Strom, der schwach genug ist, durch einen Elektrolyten durchgehen kann, ohne ihn zu zersetzen. Tatsächlich ist die Zersetzung bei sehr schwachen Strömen manchmal nicht sichtbar, weil die Zersetzungsprodukte, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, sich in der umgebenden Flüssigkeit auflösen. Durch diese Annahme widersprach Faraday seinem eigenen Gesetz. Berzelius bekämpfte es energisch, er hielt an der Meinung fest, daß die beständigsten Verbindungen durch die stärksten Ladungen zusammengehalten werden.

Eine auffallende Erscheinung bei der Elektrolyse, des Wassers z. B., war die, daß seine zwei Bestandteile nicht an derselben Stelle erscheinen, wie Nicholson und Carlisle erwartet hatten, sondern voneinander entfernt, nämlich an den beiden Elektroden, die beliebig weit voneinander abstehen können. Es kann uns daher nicht wundern, wenn Ritter die Idee aussprach, daß Wasserstoff eine Verbindung von Wasser mit negativer Elektrizität und Sauerstoff eine Verbindung von Wasser mit positiver Elektrizität ist. Aber diese Idee ließ sich mit der von Lavoisier bewiesenen Tatsache nicht vereinen, daß Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff allein ist. Deshalb formulierte Grotthuß folgende Hypothese, die allgemein zur Erklärung der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten angenommen wurde.

Er nahm an, daß sich die elektrolytischen Moleküle, z. B. von Chlorkalium, unter dem Einfluß der elektrischen Ladung der Elektroden so anordnen, daß sie alle ihre positive Seite, das Kaliumatom, der negativen Elektrode zuwenden, und ihre negative Seite, das Chloratom, der positiven Elektrode (s. Fig. 8a). Die Moleküle sind in einer analogen Art geordnet,

wie die hypothetischen kleinen Molekularmagnete in einem Magneten. Die Elektrolyse kommt dadurch zustande, daß das äußerste Kaliumatom an der negativen Elektrode und das äußerste Chloratom an der positiven Elektrode in Freiheit gesetzt wird. Grotthuß, ebenso wie Davy und Faraday, betrachteten die Elektroden als Wege, auf denen die positive und negative Elektrizität in die elektrolytische Flüssigkeit einströmt, um sich mit den negativen und positiven Ionen zu verbinden. Das Wort „Elektrode“ ist von Faraday aus dem Griechischen abgeleitet und bedeutet „Weg der Elektrizität“.

Nachdem die ersten Ionen abgegeben sind, verbindet sich das Chloratom des ersten Moleküls mit dem Kaliumatom des zweiten Moleküls, das Chloratom des zweiten Moleküls mit dem Kaliumatom des dritten, und so fort (s. Fig. 8b). Unter dem Einfluß der Ladung der Elektroden drehen sich die Moleküle wieder, so daß sie wie zuerst „polarisiert“ sind (s. Fig. 8c).

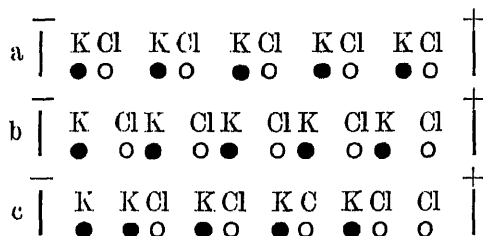


Fig. 8. Elektrizitätsleitung in Elektrolyten nach Grotthuß.

Nun setzt eine neue Elektrolyse ein, die das zweite Kaliumatom und das vorletzte Chloratom in Freiheit setzt, und so fort. Dabei verschieben sich die Ionen, das „Kation“ K nach der Kathode (dem negativen Pol), das „Anion“ Cl nach der Anode (dem positiven Pol), durch die Flüssigkeit. Diese Wanderung der positiven und negativen Teile des Moleküls, die wir jetzt Ionen nennen, geht bei verschiedenen Ionen nicht mit derselben Geschwindigkeit vor sich. Dies wurde von Hittorf in seinen meisterhaften Arbeiten über die Wanderung der Ionen gezeigt, die er um die Mitte des letzten Jahrhunderts ausführte. Auf diese Untersuchung, die mit der Dissoziationstheorie der Elektrolyte eng zusammenhängt, werden wir später näher eingehen.

Um überflüssige Schwierigkeiten zu vermeiden, wollen wir hier die Resultate dieser Theorie vorausnehmen. Danach sind die leitenden Moleküle in ihre geladenen Ionen gespalten, die sich frei durcheinander in der elektrolytischen Flüssigkeit bewegen. Wenn wir nun zwei Elektroden, die etwa mit einem Akkumulator verbunden sind, in die Flüssigkeit tauchen, so erhält sie an der positiven Elektrode ein höheres elektrisches Potential als an der negativen. Alle positiv geladenen Körper, folglich auch die posi-

tiven Ionen, bewegen sich, wenn sie frei sind, von höherem zu niedrigerem Potential, und negativ geladene Körper, folglich auch negative Ionen, in der entgegengesetzten Richtung. Die Geschwindigkeit der Ionen hängt nur von der Größe des Potentialfalls pro Längeneinheit und von der Reibung ab, die die Ionen in der umgebenden Flüssigkeit erfahren. Diese Reibung ist nicht bei allen Ionen dieselbe, deshalb bewegen sie sich unter dem Einfluß derselben elektrischen Kraft mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Die Bedeutung des Faradayschen Gesetzes ist im Lichte dieser modernen Anschauung sehr einfach. Angenommen, wir hätten eine sehr verdünnte Lösung von Salzsäure, und lösten Natrium darin auf. Die HCl-Moleküle sind praktisch vollständig in ihre Ionen dissoziiert, und zwar Wasserstoff-Ionen, die positiv geladen sind, da sie mit dem Strome von höherem zu niederem Potential wandern, und Chlor-Ionen, die ebenso stark negativ geladen sind, denn die Flüssigkeit ist elektrisch neutral. Hier ist die Zusammensetzung des Moleküls so einfach, daß über die Zusammensetzung der Ionen kein Zweifel herrschen kann. Die Berührung der Säure mit dem elektrisch neutralen Natrium bewirkt dessen Auflösung, und eine chemisch äquivalente Menge elektrisch neutrales Wasserstoffgas entweicht. Da die Wasserstoffatome vorher als Ionen positiv elektrisch geladen waren, und jetzt in neutralem Zustand entweichen, müssen sie ihre ganze Ladung an die Flüssigkeit abgegeben haben. Diese Ladung muß an das aufgelöste Natrium gegangen sein, denn die anderen Teile der Flüssigkeit sind unverändert. Folglich tragen die Natrium-Ionen in der neuen Lösung genau ebensoviel positive Elektrizität wie vorher die chemisch äquivalente Menge Wasserstoff-Ionen. Das ist aber das Faradaysche Gesetz in anderer Ausdrucksweise. In jedem anderen Falle, wenn ein positives Ion durch ein anderes ersetzt wird, können wir genau ebenso beweisen, daß das neue Ion eine ebenso große Ladung mitführt wie das alte, denn die Vertretung muß notwendigerweise im Verhältnis der Äquivalente vor sich gehen. Die Ladung eines Gramms Wasserstoff als Ion ist zu 96500 Coulomb bestimmt worden.

Im Chlornatrium ist das Natrium das positive Ion, alle Stoffe, die Natrium in Chlornatrium chemisch vertreten können, spielen daher gleichfalls die Rolle positiver Ionen. Das sind die verschiedenen Metalle, ferner Wasserstoff, Ammonium, Uranyl (UO_2) und viele andere sogenannte zusammengesetzte Radikale, zum größten Teil aus dem Reich der organischen Chemie. Die negativen Ionen sind die Reste, die übrig bleiben, wenn die Salze und Säuren ihrer Metall- und Wasserstoffatome beraubt werden. So sind die Ionen des Ferrocyanalkaliums 4K und FeC_6N_6 , das vier Atomladungen trägt, da es vier K-Ionen äquivalent ist, die jedes eine Atomladung mitführen. Die Ionen des Phenylammoniumchlorids $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ sind $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$,

das als Ersatz des Na in NaCl angesehen werden kann, und Cl, jedes mit einer Atomladung behaftet.

Wenn in die Chlorwasserstoffsäure Zink für Wasserstoff eingeführt wird, so ersetzt jedes Atom Zink zwei Atome Wasserstoff, wir sagen deshalb, daß das Zinkion zwei Atomladungen Elektrizität trägt.

Das entspricht offenbar dem chemischen Ausdruck, daß Zink ein zweiwertiger Körper ist. Ebenso finden wir, daß das Aluminium-Ion drei Atomladungen trägt, was bedeutet, daß es chemisch dreiwertig ist. Manche Metalle liefern zwei verschiedene Ionen, z. B. Eisen, dessen Ionen zweiwertig in den Ferroverbindungen und dreiwertig in den Ferriverbindungen sind. Zuweilen bildet ein Metall Ionen von verschiedener Zusammensetzung, aber gleicher Wertigkeit, z. B. gibt Quecksilber die zweiwertigen Ionen Hg_2 in den Merkursalzen und die ebenfalls zweiwertigen Hg-Ionen in den Merkurisalzen.

6. Kapitel: Elektrische Kräfte zwischen Atomen. (Fortsetzung). Die chemische Valenz und Affinität.

Offenbar rühren wir hier an die schwierige Frage der Valenz-Regelmäßigkeiten. Solange wir gewöhnliche Elektrolyten betrachten, ist die Sache sehr einfach. Aber wenn wir die Konsequenzen aus dem Satz ziehen, daß alle Atomkomplexe, die ein Metall in einem seiner Salze vertreten können, oder von ihm vertreten werden können, in ihren Verbindungen als Ionen auftreten, so kommen wir zu einem System, das mit dem Berzeliusschen sogenannten „dualistischen System“ viel Ähnlichkeit hat, einem System, dem sich doch gewichtige Schwierigkeiten in den Weg stellten.

Diesen Schritt tat Helmholtz in seiner berühmten Faraday-Vorlesung von 1881,¹⁾ die sozusagen die Berzeliussche Theorie wieder zum Leben erweckte. Vierzig Jahre früher war sie verlassen worden, nach den siegreichen Angriffen, die mit dem Aufblühen der modernen organischen Chemie zusammenhingen. Dumas hatte gefunden, daß Chlor, nach Berzelius ein stark negatives Element, den positiven Wasserstoff in der Essigsäure ersetzen kann, und daß das Substitutionsprodukt fast dieselben Eigenschaften hat, wie die ursprüngliche Essigsäure. Diese Tatsache schien mit der Berzeliusschen Theorie unvereinbar und aus diesen und anderen ähnlichen Gründen gab man sie auf. (Berzelius hätte von seinem Satz

¹⁾ Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen. Leipzig 1895. Bd. 3, S. 52.

Gebrauch machen können, daß dasselbe Atom bald positiv und bald negativ sein kann, wie er es z. B. für Stickstoff angenommen hatte.) Helmholtz erinnerte daran, daß schon Faraday die Ansicht ausgesprochen hat, der Schwefel wäre im Silbersulfid negativ geladen, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen positiv. Später vermutete Faraday, daß die Ausscheidung des Schwefels aus Schwefelsäure eine „sekundäre“ Wirkung sein möchte. Bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure kann Wasserstoff das Kation (positive Ion) sein, das sich hinterher mit dem Sauerstoff der Säure verbindet und den Schwefel austreibt. Aber wenn das auch der Fall ist, so hat doch der Wasserstoff seine positive Ladung behalten, wenn er nach seiner Wiedervereinigung mit Sauerstoff Wasser gebildet hat, und was positive Ladung an die negative Elektrode abgibt, muß doch der Schwefel sein. Folglich muß dieser Schwefel der Schwefelsäure mit positiven Äquivalenten Elektrizität geladen sein. Dieselbe Überlegung kann auf viele andere Fälle angewandt werden. Jetzt erhebt sich die Frage: „Sind diese Beziehungen zwischen Elektrizität und chemischer Verbindung auf die Körperklasse beschränkt, die wir als Elektrolyte kennen?“ Helmholtz gibt zwei scharfe Methoden an, elektrolytische Leitfähigkeit zu entdecken. Die eine besteht in der Beobachtung der sogenannten elektrolytischen Polarisation, nachdem ein Strom durch den elektrolytischen Leiter gegangen ist. Wenn wir zwei Platinbleche in eine elektrolytische Flüssigkeit tauchen, und sie eine Zeitlang mit einer galvanischen Batterie verbinden, und dann die Batterie durch ein Quadrantelektrometer ersetzen, so zeigt sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Platinblechen. Das beruht auf einer Veränderung in der Natur der Platinbleche, sie sind mit dünnen Schichten der beiden Zersetzungsprodukte bedeckt, die der Strom aus der elektrolytischen Flüssigkeit abgeschieden hat. Ein Schüler von Helmholtz, Picker, führte derartige Versuche aus; als Batterie benutzte er acht Daniell-Elemente, die er während 24 Stunden auf die Flüssigkeit wirken ließ, deren elektrolytische Leitfähigkeit er prüfte. Er erhielt Elektrometer-Ausschläge, die in reinem Alkohol, Äther und Terpentinöl 0,35 Volt betrug, in Benzol etwa 0,9 Volt.

Die andere Methode besteht darin, zwei Bleche von verschiedenen Metallen — z. B. Zink und Platin — an den zwei Seiten einer dünnen Platte der zu untersuchenden Substanz dicht anzulegen, wenn sie fest ist, oder durch eine dünne Schicht der als flüssig vorausgesetzten Substanz zu trennen, und dann zu prüfen, ob eine Potentialdifferenz zwischen den zwei Blechen herrscht. „Wenn die Berührung lange genug dauert, so geben selbst Glas, Harz, Schellack, Paraffin, Schwefel, die besten Isolatoren, die wir kennen“, dieselben Effekte wie Elektrolyte: „Alle diese Tatsachen beweisen, daß die elektrolytische Leitung sich durchaus nicht auf die Lösung der Säuren,

(Basen) und Salze beschränkt. Es wird indessen wohl eine schwierige Aufgabe sein, die Ausdehnung der elektrolytischen Leitfähigkeit festzustellen, und ich bin noch nicht imstande, eine positive Antwort darauf zu geben.“

Später scheint Helmholtz dem Gedanken zuzuneigen, daß alle chemischen Verbindungen Elektrolyte sind. „Wenn wir aus den Tatsachen schließen, daß jede Affinitäts-Einheit mit einem Äquivalent Elektrizität, entweder positiver oder negativer, geladen ist, so können elektrisch neutrale Verbindungen nur auf die Weise entstehen, daß jede positiv geladene Einheit sich unter dem Einfluß einer mächtigen elektrischen Anziehung mit einer anderen Einheit, die negativ geladen ist, vereinigt. Sie sehen, daß so Verbindungen hervorgebracht werden müssen, in denen jede Affinitäts-einheit jedes Atoms mit einer und nur einer Einheit eines anderen Atoms verbunden ist. Das ist, wie Sie sofort erkennen, die moderne chemische Theorie der Valenz, die alle gesättigten Verbindungen umfaßt. Die Tatsache, daß auch elementare Stoffe mit wenigen Ausnahmen Moleküle haben, die aus zwei Atomen zusammengesetzt sind, macht es wahrscheinlich, daß auch in diesen Fällen die Neutralisation durch die Vereinigung der beiden Atome zustande kommt, deren jedes mit seinem vollen elektrischen Äquivalent geladen ist, und nicht durch die Neutralisation jeder einzelnen Affinitätseinheit.

Ungesättigte Verbindungen mit einer geraden Anzahl unverbundener Affinitätseinheiten bieten keinen Einwand gegen eine solche Hypothese; sie können mit gleichen Äquivalenten entgegengesetzter Elektrizität geladen sein. Ungesättigte Verbindungen mit nur einer unverbundenen Einheit, die nur bei hohen Temperaturen existieren, können erklärt werden als dissoziiert durch die heftige molekulare Bewegung der Wärme entgegen ihrer elektrischen Anziehung. Aber es bleibt ein einziges Beispiel einer Verbindung, die nach dem Avogadroschen Gesetz selbst bei der niedrigsten Temperatur als ungesättigt angesehen werden muß, nämlich Stickoxyd (NO), ein Körper, der ganz ungewöhnliche Eigentümlichkeiten zeigt, und dessen Verhalten vielleicht zukünftige Forschungen aufklären werden.“

Diese Worte sind ein sehr klarer Ausdruck der Ansichten, die in jener Zeit unter den Chemikern herrschten. Helmholtz war mit chemischen Erscheinungen nicht vertraut genug, um eine Abänderung dieser Ansichten zu versuchen. Helmholtz hätte schon selbst einen zweiten Stoff anführen können, nämlich NO_2 , der auch aus den Valenzregeln herausfällt, wie sie damals angenommen waren. Aber später haben Bestimmungen der Gasdichte sowohl wie des Gefrierpunkts bewiesen, daß noch mehr Moleküle vorhanden sind, deren nach den Gesetzen von Avogadro und van't Hoff bestimmte Zusammensetzung mit den Valenzregeln nicht besser überein-

stimmt, als die Molekularformel NO. Was die Molekulargröße der Elementarstoffe betrifft, so fand Victor Meyer¹⁾, daß die Salzbildner Chlor, Brom und Jod bei hohen Temperaturen (1600°) teilweise in einfache Atomen zerfallen. Schon 1826 hat Dumas gefunden, daß Quecksilber im Gaszustande (bei 446°) aus einfachen Atomen besteht²⁾, ähnliches gilt für Kadmium nach Troost und Deville bei etwa 1000°³⁾, sowie für Zink, Antimon und Wismut⁴⁾, Ramsay⁵⁾ zog denselben Schluß aus der Dampfspannungserniedrigung des Quecksilbers, in welchem Li, Na, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Mn, Ag und Au gelöst waren, für diese Metalle, was später durch Gefrierpunktsbestimmungen von Tammann⁶⁾ und Heycock und Neville bestätigt worden ist⁷⁾. Auch in einem nicht-metallischen Lösungsmittel, nämlich NH₃, zeigt sich Natrium als aus einfachen Atomen bestehend⁸⁾. Auch die Bestimmungen der elektromotorischen Kraft von Ketten, deren Metalle aus Amalgamen bestehen, zeigen nach G. Meyer⁹⁾, daß Zn, Cd, Pb, Sn, Cu und Na bei Zimmertemperatur in Quecksilberlösung einatomig sind. Zu alledem kommt, daß die Edelgase aus einfachen Atomen bestehen. Die ältere Annahme, daß die Moleküle der Elemente aus zwei Atomen bestehen, ist also nicht stichhaltig¹⁰⁾. Die Chemiker haben daher den Lehrsatz aufgegeben, daß ungesättigte Verbindungen immer „eine gerade Anzahl unverbundener

¹⁾ V. Meyer, Berichte der deutschen chem. Ges. 12, 1428, 1879, 13, 405, 13, 394 und 851, 1880.

²⁾ Dumas, Annales de chimie et de physique (2), 33, 337, 1826.

³⁾ Deville und Troost, Ann. de chimie et de phys. (2) 58, 273, 1835.

⁴⁾ Mensching und Meyer, Berichte der deutschen chem. Ges. 19, 3295, 1886, Biltz und Meyer, Zeitschrift für physikal. Chem. 4, 249, 1889.

⁵⁾ Ramsay, Journal of Chem. Soc. 55, 521, 1889, Zeitschr. für physikal. Chemie 3, 359, 1889.

⁶⁾ Tammann, Zeitschrift für physikal. Chemie, 3, 441, 1889.

⁷⁾ Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. 55, 666, 1889. 57, 376 und 656, 1890, 61, 888, 1892 und 71, 383, 1897.

⁸⁾ Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1197, 1908.

⁹⁾ G. Meyer, Zeitschrift für physikal. Chemie, 7, 477, 1891.

¹⁰⁾ Gegen den Schluß bei Gefrierversuchen, daß die Metalle sich als einwertig in Amalgamen und Legierungen erweisen, kann man vielleicht geltend machen, daß man ebensowohl annehmen könnte, die gelösten Metalle bildeten mit dem Lösungsmittel (Quecksilber oder dem überwiegenden Metall) Verbindungen, in welche sie mit einem Atom eingingen. Dies ist die Ansicht von George Mc Rhail Smith (Zeitschr. f. anorg. Ch. 58, 381, 1908). Diese allgemeine Annahme ist recht unwahrscheinlich, wenn auch in einzelnen Fällen solche Verbindungen wohl vorkommen könnten. Um ihre Existenz aber nachzuweisen, müßte man solche Versuche anstellen wie die oben nach Tammann (S. 29) angeführten. Die Untersuchungen von Tammann und seinen Schülern scheinen der Ansicht Hrn. Smiths nicht günstig zu sein.

Affinitätseinheiten“ aufweisen. Heute scheinen die meisten von ihnen zu der Ansicht zu neigen, daß Stickstoff in seinen Sauerstoffverbindungen ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfwertig sein kann, und ebenso andere Elemente ihre Valenz ändern. In den meisten Fällen zwar ändert sich die Valenz um gerade Zahlen, aber nicht immer.

Bei der Elektrolyse einer Verbindung, wie z. B. Wasser, muß elektrische Arbeit zur Überwindung aller Kräfte geleistet werden, die die Bestandteile des Moleküls zusammenhalten. Es ist leicht, diese elektrische Arbeit, die während der Elektrolyse verbraucht wird, zu berechnen, sie ist das Produkt aus der zur Zerlegung notwendigen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft. Wenn die Elektrizitätsmenge nach Coulomb und die elektromotorische Kraft nach Volt gemessen wird, so bekommen wir die Arbeit in Joule ausgedrückt. (1 Joule = 0,24 Kalorien).

Nun ist zur Elektrolyse eines Gramm-Äquivalentes einer Verbindung nach dem Faradayschen Gesetz immer dieselbe Elektrizitätsmenge erforderlich, und zwar 96500 Coulomb. Nennen wir die elektromotorische Kraft, die bei der Zerlegung angewandt wurde, e , so wird folglich die Arbeit, die bei der Elektrolyse eines Gramm-Äquivalents geleistet ist

$$A = 96500 \cdot e \text{ Joule} = 23070 \cdot e \text{ Kalorien.}$$

Diese Arbeit, die für die Zerlegung erfordert wird, ist also der elektromotorischen Kraft proportional und folglich kann diese Größe als ein Maß der Affinität betrachtet werden, die die Moleküle zusammenhält. Das Studium der elektromotorischen Kräfte hat unsere Ideen über chemische Affinität in hohem Maße geklärt und auch ergeben, daß dieselbe der Wärme, die sich bei der Bildung des Moleküls aus seinen Bestandteilen entwickelt, nicht äquivalent ist. So ist z. B. die elektromotorische Kraft, die erforderlich ist, Wasser zu zersetzen, bei Anwendung von Palladium-Elektroden, die die Zersetzungsprodukte H_2 und O_2 absorbieren, etwa gleich 1,1 Volt gefunden worden. Die Arbeit, die geleistet wird, um ein Grammäquivalent zu elektrolysieren, ist folglich gleich $1,1 \cdot 23070 = 25380$ Kalorien. Die Verbrennungswärme eines Grammäquivalentes Wasserstoff (1 Gramm) mit Sauerstoff zu Wasser, alle in Gasform (damit soll man in diesem Fall rechnen), ist 29000 Kalorien, gänzlich verschieden von der Affinitätsarbeit.

Die Kräfte, die die Moleküle zusammenhalten, mögen verschiedener Art sein. Berzelius, Davy und Faraday waren der Ansicht, daß die Hauptkraft die Anziehung zwischen den elektrischen Ladungen der Atome ist, und Helmholtz macht diese Auffassung sehr wahrscheinlich durch folgende Überlegungen: 1 Coulomb ist gleich $3 \cdot 10^9$ elektrostatischen Ein-

heiten. Die Ladung eines Gramms Wasserstoff ist $96500 \text{ Coulomb} = 28950 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten. Die elektrostatische Einheit der Elektrizität ist so definiert, daß zwei Partikelchen, jedes mit einer solchen Einheit positiver Elektrizität geladen, einander mit einer Kraft von 1 Dyne abstoßen, wenn sie sich in 1 cm Entfernung voneinander befinden. Wenn das eine positiv, das andere negativ geladen wäre, jedes mit einer solchen Einheitsladung, so würden sie einander mit der Kraft von 1 Dyne anziehen. Diese Anziehung ist dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional, so daß zwei solche Teilchen, die 1 Kilometer ($= 10^5 \text{ cm}$) voneinander entfernt wären, einander mit einer Kraft von 10^{-10} Dynen anziehen würden, oder, da die Dyne gleich $1,02 \cdot 10^{-6}$ Kilogramm ist, mit einer Kraft gleich $1,02 \cdot 10^{-16} \text{ kg}$ Gewicht. Ferner ist die Anziehung proportional den Ladungen der beiden Teilchen; wenn sie mit der Elektrizitätsmenge geladen sind, die ein Grammatom Wasserstoff trägt, so beträgt die Anziehung bei einer Entfernung von einem Kilometer $28950 \cdot 10^{10} \cdot 28950 \cdot 10^{10} \cdot 1,02 \cdot 10^{-16} = 8,54 \cdot 10^{12} \text{ kg}$.

Wir können diese Anziehung mit der Anziehung vergleichen, die die Gravitation schwerer Massen ausübt. Die Schwerkraftskonstante ist $6,67 \cdot 10^{-8}$, mit anderen Worten, zwei Massen von je 1 Gramm ziehen einander mit einer Kraft von $6,67 \cdot 10^{-8}$ Dynen an, wenn sie sich 1 cm voneinander entfernt befinden. Daraus können wir leicht berechnen, wie groß zwei gleiche Massen sein müssen, damit sie sich aus 1 km Entfernung mit der Kraft $8,54 \cdot 10^{12} \text{ kg}$ anziehen: wir finden ihre Masse gleich $1,12 \cdot 10^{18} \text{ g} = 1,12 \cdot 10^{16} \text{ kg}$. Die Masse des Erdballs beträgt $5,985 \cdot 10^{24} \text{ kg}$, die Masse dieser anziehenden Körper wäre also $5,34 \cdot 10^9$ mal kleiner als die Erdmasse, d. h. wenn sie aus demselben Material wie die Erde beständen (sp. Gewicht 5,52), so würden ihre Radien 1750 mal kleiner als der Erdradius sein, d. i. 3,65 km. Hieraus wird klar, wieviel größer die elektrischen Anziehungen zwischen den Atomen sind, als die Gravitationskräfte.

Wir können jetzt die Energie ausrechnen, die notwendig ist, um zwei Atome eines Moleküls, z. B. eines Wassermoleküls, auseinander zu reißen. Ein Gramm Wasserstoff füllt bei 0° C und 76 cm Druck einen Raum von 11200 cm^3 aus, und die Anzahl Moleküle in einem cm^3 , bei 0° C und 76 cm Druck, ist zu ungefähr $27,5 \cdot 10^{18}$ berechnet. Folglich enthält ein Gramm Wasserstoff $11200 \cdot 27,5 \cdot 10^{18} = 3080 \cdot 10^{20}$ Moleküle und die doppelte Anzahl Atome. Die Ladung eines Atoms Wasserstoff ist daher $\frac{28950 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 3080 \cdot 10^{20}} = 4,7 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, die Ladung eines Atoms Sauerstoffs doppelt so groß. Die Arbeit, die geleistet wird, wenn zwei kleine Kugeln, jede mit einer elektrostatischen Einheit beladen, aus unendlicher Entfernung

auf r cm Abstand gebracht werden, ist gleich $\frac{1}{r} \text{ Erg} = \frac{1}{418 \cdot 10^5 \cdot r} \text{ Kalorien.}$

Folglich, wenn ein Atom Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff aus unendlicher Entfernung auf ein Hundertmillionstel cm genähert werden (ungefähr die Molekularabstand in Flüssigkeiten und festen Körpern), so ist die geleistete Arbeit gleich

$$(9,4 \cdot 10^{-10} \cdot 9,4 \cdot 10^{-10} - 4,7 \cdot 10^{-10} \cdot 4,7 \cdot 10^{-10}) \frac{10^8}{418 \cdot 10^5} \text{ cal.}$$

$$= 0,1585 \cdot 10^{-17} \text{ cal.}$$

Das erste Glied stammt von der Anziehung zwischen der Ladung des Sauerstoffatoms und den Ladungen der zwei Wasserstoffatome, und das zweite Glied von der Abstoßung zwischen den Ladungen der beiden Wasserstoffatome. Nun enthält ein g Wasserstoff $3080 \cdot 10^{20}$ Moleküle, und 9 g Wasser bestehen aus genau dieser Anzahl Sauerstoffatome und doppelt soviel Wasserstoffatomen. Folglich ist die entsprechende elektrische Arbeit $3080 \cdot 10^{20} \cdot 0,1585 \cdot 10^{-17} = 488300 \text{ Kalorien.}$

Diese Energie entspricht der Bildung von 9 g Wasser aus seinen konstituierenden Atomen, angenommen daß diese nur durch elektrische Kräfte zusammenhängen. Sie übersteigt um das 14,3-fache die Wärme, die bei der Bildung von 9 g flüssigem Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff in Gasform entwickelt wird (34200 cal.). Zwischen diesen zwei Werten ist ein großer Unterschied. Die Zersetzung zweier Wassermoleküle in ihre Atome können wir uns in zwei Stadien zerlegt denken: im ersten Stadium werden die zwei Wassermoleküle in zwei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Sauerstoff getrennt, darauf im zweiten diese Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle in die entsprechenden Atome. Es ist plausibel, anzunehmen, daß die zweite Arbeit 13,3 mal größer ist, als die erste. Wir schließen also, daß die elektrischen Kräfte, die die Atome in den Molekülen zusammenhalten, von solcher Größe sind, daß wir nach keinen anderen Kräften für diesen Zweck zu suchen brauchen, und es ist weiter wahrscheinlich, daß diese Kräfte wenn nicht die einzigen, so doch die hauptsächlichsten sind, die die Atome verbinden.

Dieser Schluß, der von Helmholtz in seiner Faraday-Rede ausgesprochen wurde, ist durch Rechnungen der Herren Richarz¹⁾ und Ebert²⁾ stark gestützt worden, Rechnungen die sich auf die Dissoziationswärme von Untersalpetersäure (N_2O_4), Jod und Wasserstoff beziehen und den oben angeführten ähneln.

¹⁾ Richarz, Sitzungsber. der Münchner Akad. der Wiss. 24, 1, 1894.

²⁾ Ebert, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 56, 255, 1893.

Der Fehler, den Berzelius beging, bestand in der Voraussetzung, daß die Kräfte, mit denen eine Valenz wirkt, nur von der Größe der elektrischen Ladung abhängen. Nach dem Gesetz von Faraday sind die Elektrizitätsmengen für jede Valenzeinheit immer gleich, aber die verbindende Kraft kann trotzdem eine sehr ungleiche Stärke haben, je nach dem Abstand zwischen den elektrischen Ladungen. Die Arbeit, solch eine Verbindung zu zerlegen, wird doppelt so groß, wenn die Ladungen den halben Abstand haben, als wenn sie durch einen ganzen Abstand von einander getrennt sind.

Wir haben oben gesehen, wie man die Arbeit zur Zerlegung einer Verbindung, in diesem Fall des Wassers, aus der elektromotorischen Kraft bei der Zersetzung berechnen kann. Dabei muß man genau darauf achten, daß der Prozeß reversibel ist, d. h., daß man dieselbe Arbeit wiedergewinnen kann, wenn der Prozeß in umgekehrter Richtung verläuft. Bei der Zersetzung von Wasser (mit Zusatz von Säure oder Alkali) zwischen Platinelektroden fand beispielsweise Leblanc¹⁾, daß eine elektromotorische Kraft von etwa 1,67 Volt nötig war, also etwa anderthalbmal so viel wie oben für die Zersetzung zwischen Palladium-Elektroden angegeben ist. In der Tat ist die Zerlegung des Wassers zwischen Platin-Elektroden nicht reversibel. Aus Leblancs Untersuchung ging aber eine andere Tatsache hervor, die theoretisch sehr leicht zu verstehen ist, nämlich, daß die Arbeit zur Zersetzung des Wassers von der Natur der zugesetzten Säure oder Basis unabhängig ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß wirklich Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden abgeschieden werden, was beispielsweise nicht der Fall ist, wenn die zugesetzte Säure ein Halogenwasserstoff ist.

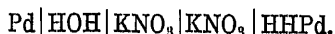
Die Arbeit, welche zur Zerlegung einer chemischen Verbindung nötig ist, entspricht sehr nahe dem alten, weniger präzisen Begriff der Affinität. Mit Hilfe der Bestimmung von elektromotorischen Kräften können wir die Affinitäten messen, welche sich bei vielen chemischen Prozessen betätigen. So z. B. können wir die Affinität ermitteln, welche die Neutralisation einer Säure, z. B. HNO_3 , mit einer Basis, z. B. KOH , bewirkt. Wir setzen ein galvanisches Element zusammen, welches aus folgenden Einzelteilen besteht:



Leiten wir den Strom in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung von dem mit Wasserstoff beladenen Palladiumblech durch die Lösungen der Kalilauge, des Salpeters und der Salpetersäure zum zweiten mit Wasser-

¹⁾ Leblanc, Z. f. phys. Ch. 8, 299, 1891 und 12, 333, 1892.

stoff beladenen Palladiumblech, so ist die Zusammensetzung nach Durchgang von 96500 Coulomb die folgende:

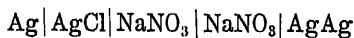


Durch den Prozeß ist also je ein Grammolekül von KOH und HNO₃ in H₂O und KNO₃ umgewandelt. (Die Überführung von Wasserstoff von links nach rechts entspricht keinem Aufwand von Arbeit). Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist 0,675 Volt, einer Arbeit von 23070 · 0,675 = 15570 cal. entsprechend. Die bei diesem Prozeß beobachtete Wärmeentwicklung ist etwas geringer, 13550 cal.

In ähnlicher Weise kann die Affinität bestimmt werden, zufolge welcher ein schwerlösliches Salz bei der Mischung der Lösungen von zwei leichtlöslichen Salzen ausfällt, z. B. AgCl aus einer Mischung von AgNO₃ und NaCl. Man verfertigt ein galvanisches Element von der Zusammensetzung:

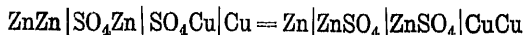


Bei Durchgang des Stromes in der Pfeilrichtung entsteht die Kombination:



d. h. ein Umsatz von NaCl und AgNO₃ in AgCl und NaNO₃ hat stattgefunden.

Die wichtigste der Umsetzungen, deren Affinität auf diese Weise bestimmt werden kann, ist diejenige, bei welcher ein Metall ein anderes aus einem seiner Salze austreibt, z. B. bei der Reaktion von Zink mit Kupfersulfat. Diesser Prozeß läuft in dem Daniellschen Element:



ab. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist etwa 1,1 Volt, 25380 cal. entsprechend. Diese Affinität entspricht sehr nahe der Wärmeentwicklung 25065 cal. bei dem Umsatz von 1 Grammäquivalent (32,7 Gramm = 1/2 Gramm atom) Zink mit Kupfersulfat in verdünnter Lösung. Da nun nach Ansicht der Thermochemiker die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozeß ein Maß der Affinität ist, so ist es ganz verständlich, daß die leitenden Thermochemiker Berthelot und Thomsen diese und ähnliche Messungen¹⁾ als Stütze für ihre Ansicht, die früher von Helmholtz und Lord Kelvin (Wm. Thomson) ausgesprochen war, verwertet haben.

Aber es gibt eine sehr große Zahl von ähnlichen Fällen, bei welchen die genannte Übereinstimmung nicht stattfindet, wie wir oben für die Zer-

¹⁾ Jul. Thomsen: Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 11, 246, 1880.

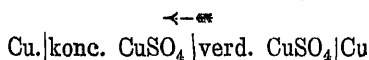
setzung von Wasser gesehen haben. Helmholtz¹⁾ hat mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes folgende Formel abgeleitet:

$$\frac{dT}{23070 \, de} = \frac{T}{23070 \, e - W}$$

worin e die elektromotorische Kraft der Kombination, T die absolute Temperatur und W die Wärmeentwicklung bei Umsatz von einem Gramm-äquivalent bedeuten. Dieser Satz ist in sehr vielen Fällen bestätigt worden.²⁾

Wenn de/dT , d. h. die Zunahme der elektromotorischen Kraft (oder der Affinität) pro Grad Celsius, gleich Null ist, so trifft auch die Behauptung der Thermochemiker (die sogenannte Thomsonsche Regel) zu. Dies ist tatsächlich sehr nahe erfüllt bei dem Daniellschen Element und einigen von Thomsen untersuchten Kombinationen.

Eine sehr große Rolle hat eine Untersuchung von Helmholtz³⁾ über die elektromotorische Kraft der sogenannten Konzentrationselemente gespielt. Bei diesen stehen zwei ungleich konzentrierte Lösungen desselben Salzes in Kontakt miteinander und mit dem im Salze enthaltenen Metall. Ein solches Element ist z. B. die Kombination:



Wenn dieses Element nun geschlossen wird, so geht der Strom in der vom Pfeil angegebenen Richtung. Dabei fällt Kupfer auf der linken Seite aus und löst sich auf der rechten Seite auf, wodurch die konzentrierte Lösung sich verdünnt; die verdünnte sich dagegen konzentriert. Man kann denselben Effekt dadurch erreichen, daß man Wasser von der verdünnten Lösung (mit dem Dampfdruck P) abdunsten und sich in die konzentrierte Lösung (Dampfdruck p) kondensieren läßt. Die dabei geleistete Arbeit ist pro Grammolekül (18 g) überführtes Wasser:

$$A = 1,99 \cdot T \cdot \log_{\frac{p}{P}}$$

Es gibt also hier zwei Methoden, die Arbeit bei der Wasserüberführung zu berechnen, erstens durch Messung der elektrischen Kraft des Konzentrationselementes, zweitens durch Messung des Dampfdruckes der angewandten Lösungen. Offenbar gelingt es auf diese Weise eine Relation zwischen diesen Größen zu finden, welche Helmholtz auch abgeleitet hat.

¹⁾ Helmholtz: Sitz.-Ber. d. Berl. Ak. 1882.

²⁾ u. A. auch für das Gaselement, in welchem Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser verbindet. (Haber und seine Schüler, Zeitschrift für anorg. Chemie 51, 245, 289 und 356, 1906.) Die Affinität ist nach Nernst und v. Wartenberg und anderen wahrscheinlich etwas größer als oben (S. 63) berechnet nämlich 26900 cal

³⁾ Helmholtz, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 3, 201, 1878.

Spätere wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet sind von Nernst¹⁾, Planck²⁾ u. a. ausgeführt. Wenn man in der Gleichung von Helmholtz (S. 68) $T=0$ setzt, so wird $W=23070e$, d. h. die Wärmeentwicklung ist ein Maß (proportional) der Affinität (elektrischen Arbeit). Die Thomsonsche Regel trifft also beim absoluten Nullpunkt zu. Da die gewöhnliche Temperatur, bei welcher wir arbeiten, nicht allzu hoch (etwa 290°) über dem absoluten Nullpunkt liegt, so ist es verständlich, daß auch bei Zimmertemperatur die Wärmeentwicklung bei einer Reaktion häufig ein (angenähertes) Maß der sich dabei betätigenden Affinität abgibt. Jede Reaktion sollte danach Wärme abgeben. Wie Le Chatelier³⁾ hervorhebt, kommt man mit Hilfe des Prinzips von Berthelot und Thomsen zu richtigen Schlüssen in bezug auf den Ausfall chemischer Reaktionen in zwei Fällen, nämlich: 1. Bei Substitutionsreaktionen, wobei die Verbindungen vor und nach der Reaktion von ähnlicher chemischer Natur sind und sich in ähnlichen Aggregationszuständen befinden. Bei den Kältemischungen (z. B. Kochsalz und Schnee), die eine offenebare Ausnahme von der Regel der Thermochemiker machen, beruht die Wärmekonsumtion darauf, daß ein oder mehrere Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand oder aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen. 2. Bei Reaktionen, an welchen sich ausschließlich feste Körper beteiligen und feste Reaktionsprodukte entstehen. Dieser Fall kann auf den ersten Blick weniger wichtig erscheinen, da feste Körper selten miteinander reagieren. Aber was für die festen Körper gilt, trifft, wie Le Chatelier bemerkt, ebenfalls bei Anwesenheit ihrer gesättigten Dämpfe oder ihrer gesättigten Lösungen zu, da die festen Körper mit diesen in chemischem Gleichgewicht stehen.

Folgende Beispiele werden von Le Chatelier angeführt, wobei die Zahlen die Bildungswärme der darüber geschriebenen festen Körper aus festem Metall und gasförmigen Halogen oder Sauerstoff in Grammkalorien angeben:

CaJ ₂	CaO	CaBr ₂	CaCl ₂		
118 600	122 000	152 000	170 000		
Na ₂ O	2NaJ	2NaBr	2NaCl		
100 000	148 000	182 000	194 000		
2AlJ ₃	2AlBr ₃	2AlCl ₃	Al ₂ O ₃		
174 000	264 000	324 000	390 000		
2AuCl ₃	6AgCl	3PbCl ₂	3ZnCl ₂	6NaCl	6KCl
48 000	174 000	258 000	294 000	576 000	630 000

¹⁾ Nernst, Z. f. phys. Ch. 2, 613, 1888, 4, 129, 1889.

²⁾ Planck, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 40, 261, 1890.

³⁾ Le Chatelier, Leçons sur le carbone S. 219—222.

Den Wärmeentwicklungen entsprechend treibt Chlor das Brom aus Kalziumbromid aus, Brom wiederum Sauerstoff aus dem Oxyd und Sauerstoff Jod aus dem Jodid des Kalziums. In bezug auf Natrium ist die Ordnung der Affinitäten: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, dagegen zum Aluminium hat Sauerstoff die größte, Chlor eine geringere, danach Brom und Jod die niedrigste Affinität. Die Affinität zum Chlor ist in folgender Ordnung abnehmend: K, Na, Zn, Pb, Ag und Au, alles den Wärmeentwicklungen bei den Reaktionen mit diesen Körpern entsprechend.

In wässrigen Lösungen treiben die Säuren und Basen einander aus in folgender Ordnung:

CaO, 2HNO ₃	CaO, 2CH ₃ CO ₂ H	CaO, CO ₂		
30 000	26 000	20 000		
2KOH, 2HNO ₃	2NH ₃ , 2HNO ₃	ZnO ₂ H ₂ , 2HNO ₃	CuO ₂ H ₂ , 2HNO ₃	FeO ₂ H ₂ , 2HNO ₃
27 400	25 000	19 600	15 000	11 800

Alle Reaktionen folgen in derselben Ordnung wie die Wärmeentwicklungen. Salpetersäure zersetzt das Azetat, Essigsäure das Karbonat des Kalziums, Kalilauge macht Ammoniak, dieses Zinkoxyd, dieses wiederum Kupferoxyd und endlich Kupferoxyd Eisenoxydul aus ihren Nitraten frei. Die Stärke ist hier durch den Dissoziationsgrad bestimmt; vgl. Kap. 13.

Da es nun gilt, alle Berechnungen der chemischen Verhältnisse auf feste Körper auszurechnen, muß man die s. g. latente Wärme kennen, welche nötig ist, um einen festen Körper in den flüssigen oder in den Gaszustand überzuführen. Für letztere hat de Forcrand¹⁾ folgende Formel gegeben:

$$\frac{L}{T} = 30 \text{ cal.}$$

L ist die latente Wärme, welche nötig ist, um ein Grammolekül eines festen Körpers in Dampf bei der Siedetemperatur (T), gerechnet von dem absoluten Nullpunkt, überzuführen. Beispielsweise ist für Wasser T = 373, also L = 30 · 373 = 11 190 cal. Da nun 1 Grammolekül Wasser = 18 Gramm ist, so ist die latente Verdampfungswärme von 1 Gramm Eis (bei 100°) gleich 11 190 : 18 = 622 cal. Die Verdampfungswärme von Wasser bei 100° ist 537 cal., die Schmelzwärme des Eises 80 (bei 0°), also ihre Summe 617, anstatt 622, welcher Wert aus de Forcrands Formel hervorgeht. Eigentlich hätte man mit der Schmelzwärme des Eises bei 100° rechnen sollen, dieselbe ist unbekannt und de Forcrand hat deshalb mit der Schmelzwärme des Eises und anderer Körper bei ihrem Schmelzpunkt unter Atmosphärendruck bei der Feststellung der Konstante seiner Formel gerechnet, wie es auch in dem genannten Beispiel geschehen ist.

¹⁾ de Forcrand, Annales de chimie et de physique (7), 28, 384, 531, 1903, 29, 5, 1903.

Dieselbe Formel gilt für die Dissoziationswärme bei einem Prozeß, der unter Atmosphärendruck verläuft. Als Beispiele mögen die Abspaltungen von Wasser aus Kalkhydrat und von Kohlensäure aus Kalziumkarbonat angeführt werden. Diese geschehen unter Atmosphärendruck bei 535° bzw. 910° C. Daraus berechnet man die L-Werte 24240 und 35490. Die beobachteten Werte sind 24700 und 32000 (Zavrieff vgl. Kap. 11), also in recht guter Übereinstimmung mit der Rechnung.

Diese Regel von de Forcrand ist einer älteren Regel von Trouton¹⁾ nachgebildet, welche für die latente Verdampfungswärme M eines Grammoleküls einer beliebigen Flüssigkeit gilt. Diese besagt, daß bei der absoluten Temperatur T des Siedepunkts bei 760 mm Druck:

$$\frac{M}{T} = 21 \text{ cal.}$$

Diese Regel stimmt recht gut für solche Flüssigkeiten, die nicht Hydroxyl enthalten, wie fette Säuren, Alkohole und Wasser. Diese letzten Flüssigkeiten sind dafür bekannt, daß sie wahrscheinlichweise teilweise aus Doppelmolekülen bestehen. Die molekulare Verdampfungswärme ist demnach zu niedrig berechnet und um richtige, den experimentellen Bestimmungen entsprechende Werte zu erhalten, müßte man eigentlich zu den 21 cal. diejenige Wärmemenge hinzufügen, welche nötig ist, um die Flüssigkeitsmoleküle in einfache Moleküle zu zerlegen, vorausgesetzt, daß der Dampf aus einfachen Molekülen besteht. Für Wasser ist $M/T = 25,9$, die Korrektion wegen der Zersetzung der Doppelmoleküle also 4,9 cal., bei Methylalkohol ist sie 4,4 bei Äthylalkohol 3,0.

Aus den beiden Regeln von de Forcrand und Trouton folgt, daß die latente Schmelzwärme, N, pro Grammolekül bei dem Gefrierpunkt folgender Regelmäßigkeit unterworfen ist:

$$\frac{N}{T} = \frac{L - M}{T} = 9 \text{ cal.}$$

wobei die sogenannten assoziierenden, d. h. komplizierte Moleküle enthaltende, Flüssigkeiten in aus dem M-Wert leicht zu berechnender Weise abweichen.

Nernst²⁾ machte die Beobachtung, daß die Konstante in den Troutonschen und de Forcrandschen Formeln mit der Temperatur zunimmt. Um diesem Rechnung zu tragen, hat er der letzteren folgende etwas abgeänderte Form gegeben:

¹⁾ Trouton, Philosophical Magazine (5), 18, 54, 1884.

²⁾ Nernst, Göttinger Nachrichten 1906 S. 1. Sitzungsber. d. Berliner Akad. math. phys. Klasse 1906, S. 933. Theoretische Chemie, 5. Aufl., 329 u. 707, 1906—1907.

$$\frac{L}{T} = 4,571 (1,75 \log T + 3,2),$$

welche bei den gewöhnlich vorkommenden Temperaturen etwas höhere Werte von L ergibt als die Forcrandsche Formel.

Nernst hat ebenfalls den Versuch gemacht, die Affinität A aus der Wärmeentwicklung W zu berechnen. Diese sei bei dem absoluten Nullpunkt W_0 , so setzt Nernst:

$$W = W_0 + \beta T^2 + 2\gamma T^3 +$$

$$A = W_0 - \beta T^2 - \gamma T^3 -$$

Das charakteristische dieser Formeln ist das Fehlen des Gliedes, welches T in der Reihenentwicklung enthalten sollte.

Diese Formeln entsprechen den Bedingungen, daß W und A bei dem absoluten Nullpunkt gleich sind, und der aus Helmholtz' Formel (wo A = 23070 e) durch Differentiation abgeleiteten:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = (-2\beta - 6\gamma T) = -\frac{dW}{TdT} = -\frac{1}{T}(M - M_1)$$

dW/dT ist gleich der Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur und ist nach dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie gleich dem Unterschied der Wärmekapazität der sich umsetzenden und der sich neubildenden Körper.

Sehr viele Arbeit ist mit wechselndem Erfolg aufgewandt worden, um die Nernstsche Formel zu prüfen. Zu einem weiteren Vergleich zwischen Bildungswärme W und Affinität A seien nach Le Chatelier folgende bei gewöhnlicher Temperatur gültige Daten angeführt, aus denen hervorgeht, daß im allgemeinen die Affinität geringer ist als die Reaktionswärme. Bei der Bildung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodsilber und Jodblei, aus ihren Elementen ist es jedoch umgekehrt. Alle Körper sind als fest angenommen mit Ausnahme von O, Cl, Br, J, H_2O , HCl und HBr, die als gasförmig gerechnet werden

Körper	A	W	A/W
Ag_2O	3600	5900	0,60
$AgCl$	25600	28900	0,89
$AgBr$	23000	23400	0,98
AgJ	15900	14200	1,12
Hg_2Cl_2	49400	62000	0,80
Hg_2Br_2	42800	49000	0,88
Hg_2J_2	26800	28800	0,93
$HgCl_2$	42600	52600	0,81
$HgBr_2$	37300	40500	0,92
HgJ_2	24100	25100	0,96

Körper	A	W	A/W
PbCl ₂	74800	82700	0,90
PbBr ₂	64200	64500	0,99
PbJ ₂	41700	39800	1,05
H ₂ O	53800	58900	0,92
HCl	22300	22200	1,00
Hg ₂ O	13400	22200	0,61
HBr	11900	8400	1,42 ¹⁾

Es gibt eine große Zahl von sogenannten molekularen Verbindungen, in welchen chemische Substanzen mit sogenanntem Kristallwasser, Kristallalkohol oder Äther, Ammoniak oder organischen Basen usw. vereinigt sind. In diesen Fällen kann man den angelagerten Körper, Wasser, Alkohol usw. aus der Verbindung durch Abdampfung austreiben. Man kann dabei seinen Dampfdruck (p) messen und durch Kenntnis des Dampfdruckes (P) des reinen Wassers, Alkohols usw. aus der obenstehenden Formel (S. 68) die Arbeit, d. h. die Affinität messen, welche bei der Verbindung sich betätigt. Diese Arbeit wird nach Helmholtz häufig freie Energie genannt.

Um beim Kristallwasser zu bleiben, so ist bekannt, daß viele Salze Wasser in verschiedenen Mengen anlagern können. Die Stabilität der entstehenden Wasserverbindungen, die durch die Spannung des abdissoziierten Wasserdampfes zu messen ist, ist verschieden. So haben z. B. die Kristallwasserverbindungen des Kupfersulfats bei 50° C folgende Spannungen des Wasserdampfes (nach Pareau)²⁾:

CuSO ₄ · 1H ₂ O	CuSO ₄ · 3H ₂ O	CuSO ₄ · 5H ₂ O (reines Wasser)	
4,4 mm	30 mm	47 mm	91 mm

Auch die Wärmeentwicklung bei Anlagerung der verschiedenen Wassermoleküle ist verschieden, wie Thomsens³⁾ Messungen zeigen. So ist für Natriumphosphat Na₃HPO₄ · 12H₂O die Wärmeentwicklung bei der Anlagerung der zwei ersten H₂O-Moleküle an das wasserfreie Salz 3010 cal. pro Molekül, bei den folgenden zehn Molekülen je 2240 cal. Bei dem Natriumkarbonat Na₂CO₃ · 10H₂O ruft das erste Molekül H₂O eine Wärme-Entwicklung von 3390, die sieben folgenden von je 2120 und die zwei letzten von je 1700 cal. hervor. Aus Pareaus Angaben kann man die Arbeit berechnen, welche bei der Überführung eines Grammoleküls (18 g) Wasser

¹⁾ Eine Monographie über diese Frage ist von O. Sackur publiziert worden. Der näher Interessierte möge auf diese instruktive Schrift (Heft 24 der Serie „Die Wissenschaft“, Braunschweig 1908) hingewiesen werden.

²⁾ Pareau, Ann. d. Phys. und Ch. (3), 1, 39 (1877).

³⁾ Thomsen, J. f. praktische Ch. (2), 18, 1 (1878).

(Dampfdruck P) in Kristallwasser bei der abs. Temperatur T (Dampfdruck p) gewonnen werden kann. Diese Arbeit, welche der Differenz der freien Energie des Wassers und des Kristallwassers gleich ist, ist wie die unten stehenden Daten von Thomsen¹⁾ zeigen, viel geringer, als die gleichzeitige Wärmeentwicklung (W). Diese Wärme ist, wie leicht ersichtlich, gleich der Differenz der Lösungswärme von $\text{CuSO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{CuSO}_4 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$.

Salz	Lösungswärme	Bindungswärme von 1 Mol H_2O	Arbeit b. Bindung von 1 Mol H_2O
CuSO_4	15800 cal.		
$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	9330 „	6470 cal.	1940 cal.
$\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	6160 „	3170 „	710 „
$\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	2810 „	3350 „	710 „
$\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	630 „	2180 „	423 „
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	-2750 „	3380 „	423 „

Dieser Fall gibt ein schönes Beispiel dafür, daß die Arbeit nicht mit der Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozeß gleich gesetzt werden darf.

Ein Beispiel aus der Physik, welches die Bedeutung der freien Energie veranschaulicht, erhalten wir bei Betrachtung des Übergangs von Wasser in Eis. Bei 0° ist der Dampfdruck über Eis und Wasser gleich (4,6 mm), es herrscht also Gleichgewicht, A wird Null. W ist dagegen gleich der Schmelzwärme $18 \cdot 79,7 = 1435$ cal. Bei -10°C ist $P = 2,197$, $p = 1,997$, also $A = 50,2$ cal., während $W = 18 \cdot 75 = 1350$ cal. beträgt.

In ähnlicher Weise kann man die Angaben von Isambert²⁾ über den Dampfdruck der Verbindungen $2\text{AgCl} + 6\text{NH}_3$ (801 mm bei 21°) und $2\text{AgCl} + 3\text{NH}_3$ (95 mm bei 21°C) umrechnen, da der Druck des gesättigten Ammoniakdampfes bei dieser Temperatur nach Regnaults Angaben sich zu 6589 mm berechnen läßt. Man erhält für die Arbeit, die bei der Bindung eines Moleküls gewonnen wird, bei den drei ersten NH_3 -Molekülen 2470 cal. und für jedes der drei letzten Moleküle 1227 cal. Werte von derselben Größenordnung wie die oben berechneten.

Über diese Verbindungen sind in neuerer Zeit Untersuchungen von Horstmann³⁾ und Jarry⁴⁾ ausgeführt. Nach den letzten ist der Dampfdruck der beiden Ammoniakverbindungen bei 0°C 262 bzw. 12 mm (der

¹⁾ Thomsen, J. f. praktische Ch. (2), 18, 1, 1878.

²⁾ Vgl. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Tome 1, p. 1178.

³⁾ Horstmann, B. Ber. 9, 749, 1876.

⁴⁾ Jarry, Ann. chim. phys. (7), 327, 1899.

entsprechende Druck von reinem NH_3 beträgt 3185 mm), bei 21°C 927 bzw. 53,4 mm (und 6516 mm). Daraus berechnet sich die Arbeit bei 0° zu 1357 bzw. 3032 cal., bei 21°C zu 1147 bzw. 2818 cal. Es ist ganz charakteristisch, daß die Arbeit (Affinität) mit steigender Temperatur sinkt. Bei genügend hoher Temperatur (dem sogenannten Übergangspunkt) würde die betr. Affinität Null werden, d. h. die Verbindung würde bei höherer Temperatur nicht länger existieren können, und zwar würde zuerst die ammoniakreiche, dann die ammoniakärmere Verbindung ihre Stabilität einbüßen.

Im allgemeinen spalten die Verbindungen, welche Wasser, Ammoniak usw. angelagert enthalten, bei steigender Temperatur immer größere Mengen der angelagerten Moleküle ab. Eine einzige Ausnahme davon ist von Koppel¹⁾ bei Cerosulphat angegeben worden.

Wie wir unten sehen werden, entspricht die Löslichkeit in vielen Beziehungen dem Dampfdruck und kann die Löslichkeit ebenfalls zu Affinitätsbestimmungen benutzen²⁾.

Die chemischen Eigenschaften dieser Körper lassen sich sehr annähernd als Summe der Eigenschaften der beiden Komponenten, z. B. des wasserfreien Salzes und des angelagerten Wassers, darstellen. Sonst ist es ja charakteristisch für chemische Verbindungen, daß die Eigenschaften der Komponenten in den Verbindungen fast verschwinden. Man nimmt daher mit Vorliebe an, daß in den kristallwasserhaltigen Salzen die Bestandteile der Wassermoleküle nicht umgelagert sind, sondern unverändert, in derselben Weise wie im Wasser vor seiner Vereinigung mit dem Salze, gelagert sind. Dasselbe gilt für das Salz. Nun kommt dazu die Schwierigkeit, Valenzstellen zu finden, an welche die vielen Wassermoleküle angelagert werden könnten, z. B. beim Na_2HPO_4 die zwölf H_2O . Man verzichtete daher ganz darauf, solche Verbindungen als durch Valenzen zusammengehalten anzusehen und hat ihnen den Namen: molekulare Verbindungen gegeben. Zu diesen molekularen Verbindungen zählte man auch solche, bei denen sich mittels der gewöhnlichen Valenzzahlen eine einfache Formel nicht zu zusammensetzen ließ. Derartig waren viele Doppelsalze, besonders solche deren negative Ionen einwertig sind, wie Doppelnitrate, Doppelchloride usw.

Die Untersuchungen von Hittorf über die Wanderung der Ionen zeigten jedoch, daß in vielen Fällen diese sogenannten molekularen Verbindungen bei der Elektrolyse sich aus zwei Ionen zusammengesetzt erweisen von denen das eine aus Wasserstoff oder dem positivsten Metall der Ver-

¹⁾ Koppel, Ztschr. f. anorg. Ch. 41, 377, 1904. Vgl. Brönsted, Ztschr. f. phys. Ch. 64, 374, 1908. Betr. Oxyde vgl. Biltz, Gött. Nachr. 1908 S. 291.

²⁾ Vgl. Frowein, Z. f. phys. Ch. 1, 5, 1887.

bindung, das andere aus dem Rest der Verbindung besteht. So untersuchte er z. B. folgende Körper, die man damals als molekulare Verbindungen schrieb: $\text{KCN} + \text{AgCN}$, $\text{PtCl}_4 + 2\text{NaCl}$, $\text{AuCl}_3 + \text{KCl}$ und zeigte, daß ihre Ionen sind: K und $\text{Ag}(\text{CN})_2$, 2Na und PtCl_6 , K und AuCl_4 . In diesen drei Anionen sind also offenbar die negativen Ionen des in die Molekularverbindung eingehenden Alkalisalzes mit den Molekülen der Edelmetallverbindung vereinigt, und folgerichtig kann man annehmen, daß dies auch in den undissoziierten Doppelsalzen der Fall ist. (Der Meinung, die damals (1854) herrschte, lief es ganz zuwider, daß ein so milder chemischer Prozeß, wie Auflösung in Wasser bei niedriger Temperatur, die Atome der in die Doppelverbindung eingehenden Alkalisalze auseinanderreißen sollte). Zur Erklärung der Zusammensetzung der komplexen Ionen reichte demnach die Valenzlehre nicht aus.

7. Kapitel: Die Entwicklung der Valenzlehre.

So alt wie die Beobachtung ist, daß zwei verschiedene Stoffe sich verbinden, d. h. unter gleichzeitigem Verlust ihrer auffallendsten physikalischen Eigenschaften zu einem einheitlichen neuen Stoff werden, so alt ist auch die symbolische Darstellung der Verbindung durch Vereinigung zweier Symbole. Die Zeichen der Metalle waren in alter Zeit mit den Planetenzeichen identisch. Allmählich erkannte man, daß durch die Vereinigung zweier Stoffe nicht nur eine, sondern auch häufig zwei oder mehr neue Verbindungen entstehen können. In einigen solchen Fällen wies Proust nach, daß die verschiedenen Verbindungsprodukte sich durch die relativen Mengen unterscheiden, in denen sie die Bestandteile enthalten, und daß jedes von ihnen durch ein ganz bestimmtes Verhältnis der Gewichte der eingehenden Komponenten charakterisiert ist. Eine solche unveränderliche Zusammensetzung erkannte er als das Kennzeichen jeder definierten chemischen Verbindung (Prousts Gesetz der konstanten Proportionen). Dalton erweiterte das Proustsche Gesetz durch die Entdeckung der multiplen Proportionen. Zu ihrer Versinnlichung benutzte er Symbole, die unseren jetzigen chemischen Formeln entsprechen; nur ähnelten seine Elementenzeichen noch den alten alchemistischen Symbolen, während wir die jetzige, bequeme Buchstabenbezeichnung Berzelius verdanken. Berzelius sah in Gay-Lussacs Entdeckung der einfachen Raumverhältnisse, in denen die Gase sich verbinden, einen weiteren Grund für die Formulierung der chemischen Verbindungen nach Dalton. (Vgl. Kap. 2.)

Diese, wie wir heute sagen können, durchaus richtige Darstellungsweise chemischer Verbindungen wurde in der nächsten Zeit wieder aufgegeben, da man die reine Empirie unter Vernachlässigung theoretischer Betrachtungsweisen übermäßig betonte. An Stelle der Atomgewichte benutzte man die sogenannten Äquivalentgewichte und kehrte so auf Prousts und Richters Standpunkt zurück, ohne die spätere Entwicklung der Lehre von den chemischen Verbindungen zu beachten. Um die Verbindungen zweier Elemente zu bezeichnen, schrieb man einfach ihre Zeichen nebeneinander, und wenn es mehrere nach verschiedenen Verhältnissen gab, so benutzte man verschiedene Zeichen für dasselbe Element. So schrieb man die beiden Verbindungen von Eisen und Chlor, das Chlorür und Chlorid, feCl und FeCl . Merkwürdigerweise finden sich noch heute, besonders in französischen Arbeiten, Reste dieser Darstellungsweise.

Bei der schnellen Entwicklung der organischen Chemie erwies es sich bald als unmöglich, mit dieser Darstellungsweise auszukommen. Um eine Übersicht über die Tatsachen zu gewinnen, fand man in dem lange unbeachteten oder vergessenen Satze von Avogadro ein sehr nützliches Hilfsmittel. Die Anwendung dieses Satzes führte zu solchen Folgerungen, wie z. B., daß im Wassermolekül ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden ist. Ein Atom Sauerstoff vermag also zwei Atome Wasserstoff zu binden, oder nach der gebräuchlichen Ausdrucksweise: im Wasser ist ein Atom Sauerstoff zwei Atomen Wasserstoff äquivalent. Um dies darzustellen, nahm man an, daß jedes Sauerstoffatom zwei Bindungsstellen oder Valenzen besitzt, Wasserstoff dagegen nur eine. Nun kommen Wasserstoff und Sauerstoff zusammen mit Kohlenstoff in sehr vielen organischen Verbindungen vor; viele davon sind flüchtig und ihr Molekulargewicht kann nach dem Gesetz von Avogadro bestimmt werden. Bei Untersuchungen von organischen Metallverbindungen kam Frankland (1852) zur Ansicht, daß die Atome eine bestimmte Sättigungskapazität (Valenz) besitzen. Diese Ideen wurden von Kolbe und besonders von Kekulé (1857) aufgenommen und weiter entwickelt. Es gelang Kekulé, alle diese Verbindungen durch Formeln zu symbolisieren, in denen dem Kohlenstoff vier, dem Sauerstoff zwei und dem Wasserstoff eine Valenz erteilt war. Diese Zahlen werden Valenzzahlen genannt und man sagt, die Valenzzahl des Kohlenstoffs sei vier usf. Es gelang ihm weiter, auch die Verbindungen anderer Elemente mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff durch Formeln darzustellen, in die jedes Element mit einer bestimmten Valenzzahl einging, und die nirgends mit den Gasdichtebestimmungen in Widerspruch standen. Diese Lehre von der konstanten Valenz, insbesondere der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, erwies sich als ungemein fruchtbar für die Entwicklung der organischen Chemie.

und wurde deshalb auch auf die anorganische übertragen. Wir wissen jetzt, daß sie unhaltbar ist, aber es ist lehrreich zu sehen, wie lange sie mit Hilfe spezieller Hypothesen, die man leider nicht zu prüfen versuchte, aufrecht erhalten und als Erfahrungstatsache ausgegeben wurde. Das Bestreben, die Formeln der chemischen Verbindungen in das Schema der Kekulé'schen Valenzzahlen zu bringen, verleitete zu einer „Formelmalerei“ (Kolbes Ausdruck), die uns jetzt vielfach wie Spielerei anmutet, seinerzeit aber als wichtige theoretische Entwicklung gepriesen wurde.

Eine der ersten Schwierigkeiten war das Verhalten des Kohlenoxydes, dem auf Grund der angenommenen Atomgewichte und nach Avogadro's Gesetz die Formel CO zuerteilt werden muß. Wenn C vier, O dagegen nur zwei Valenzen besitzt, so müssen zwei Valenzen von C „ungesättigt“ sein. Man könnte sich dies so vorstellen, daß diese zwei Valenzen einander binden. Wenn man annimmt, daß die Valenzen auf elektrischen Ladungen beruhen, und wenn man Sauerstoff nach Berzelius als negativ geladen ansieht, so hat das Sauerstoffatom zwei negative Elementarladungen, die durch zwei positive, auf dem Kohlenstoffatom befindliche Elementarladungen gebunden sind. Zwei weitere Elementarladungen befinden sich noch auf dem Kohlenstoffatom, die eine positiv, die andere negativ, und neutralisieren einander. Wir haben oben die Helmholtz'sche Ansicht erwähnt, daß Verbindungen mit einer paaren Anzahl von ungesättigten Valenzen gleich viele positive und negative, sich gegenseitig bindende Elementarladungen besitzen.


Da dasselbe Kohlenstoffatom eine positive und eine negative Elementarladung trägt, so müssen sie an verschiedenen Stellen des Atoms lokalisiert und von einander isoliert sein. Nach dieser Betrachtungsweise müssen also die Valenzen an bestimmte Punkte des körperlichen Atoms gebunden sein, und die anderen Atome oder Atomkomplexe, die mittels der Valenzladungen festgehalten werden, müssen in bestimmter Weise zum bindenden Zentralatom orientiert sein. Die Lehre von der Orientierung der Atome im Raume, die Stereochemie, hat sich in vieler Beziehung fruchtbar erwiesen. Ihr Beginn waren van't Hoff's¹⁾ und Le Bel's²⁾ Erklärungsversuche der optischen Isomerien. Dabei handelt es sich um zwei gleich zusammengesetzte, in jeder anderen Beziehung gleiche Verbindungen, die sich nur durch die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes unterscheiden.³⁾ Sie üben numerisch

¹⁾ Van't Hoff, Voorstel tot uitbreiding der structuur-formules in de Ruimte. Sept. 1874.

Vgl. Van't Hoff, die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894.

²⁾ Le Bel, Bull. d. l. Soc. chim. Paris, Nov. 1874.

³⁾ Auch die Absorption von zirkular-polarisiertem Licht kann für die beiden Isomeren verschieden sein (Cotton, Ann. chim. phys. (7) 8, 373, 1896).

gleiche, aber entgegengesetzte Drehung aus. Die beiden Körper können sich, wie man annimmt, nur dadurch unterscheiden, daß ein Molekül des einen wie das Spiegelbild eines Moleküls des anderen gebaut ist; die beiden Moleküle verhalten sich wie rechte Hand und linke Hand zu einander. Zur Erklärung stellt man sich vor, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs wie die Spitzen eines regulären Tetraäders zu einander orientiert sind, was ja zugleich die einfachste räumliche Anordnung von vier Punkten ist. Vier verschiedene Atome, A, B, C und D, die an den Ecken eines solchen regulären Tetraäders liegen, können sich zu zwei verschiedenen Konfigurationen ordnen, wie die nebenstehenden Fig. 9 andeuten. (Die punktierten Kanten gehen nach hinten). An der einen Figur ist die Bewegung von B über C nach D von A aus gesehen rechtsläufig , im Sinne der Uhrzeiger-

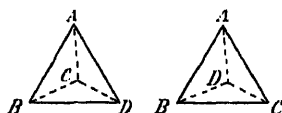



Fig. 9. Modell des asymmetrischen Kohlenstoffs.

bewegung, auf der anderen Figur ist sie linksläufig  entgegengesetzt dem Sinne der Uhrzeigerbewegung. Es ist leicht zu sehen, daß die beiden Tetraäder kongruent werden, wenn A mit B gleich ist, man braucht dann nur die rechte Figur so zu drehen, daß das ursprüngliche B nach oben kommt. Daraus geht hervor, daß die Isomerie nur dann auftreten kann, wenn an den vier Valenzstellen des Kohlenstoffatoms vier verschiedene Atome oder Atomkomplexe haften. Van't Hoff hat diese Schlußfolgerung an einer großen Anzahl von Fällen geprüft und immer bestätigt gefunden.

Wenn zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms zwei Valenzen eines anderen Kohlenstoffatoms binden, wie es in den sogenannten Äthylenverbindungen der Fall ist, so entsteht eine Konfiguration der Valenzstellen, wie sie die nachstehende Fig. 10 andeutet. Die beiden Valenzstellen A und A' liegen nahe aneinander, ebenso die beiden Valenzstellen B und B'. Die übrigen vier und die an sie gebundenen Atome C, D, E und F können dann als in einer Ebene liegend angenommen werden. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß C gleich E und D gleich F ist. Offenbar können hier zwei Isomere entstehen, indem C entweder mit dem gleichen E benachbart ist, wie in der Figur, oder mit dem ungleichen F, wenn E und F die Plätze tauschen. Das bekannteste Beispiel dieser Art ist die Isomerie von Fumar- und Maleinsäure, wobei C und E Wasserstoffatome sind, D und F Karboxylgruppen COOH. Die Maleinsäure leitet die Elektrizität besser als die Fumar-

säure, daraus schließt man, nach Analogie ähnlicher Fälle, daß in der Maleinsäure die beiden Karboxylgruppen benachbart liegen (sogenannte Cisform), in der Fumarsäure dagegen durch den größten möglichen Abstand getrennt (Transform). Zu demselben Schluß war man schon vorher aus rein chemischen Gründen gekommen. Auf diesem Gebiet haben J. Wislicenus und seine Schüler ein großes Belegmaterial gesammelt.

Jede Valenzbindung kann gelöst werden; das gilt ganz allgemein, denn es ist die Bedingung jeder chemischen Reaktion. Ein Atom oder ein Atomkomplex entfernt sich dabei vom Molekül und ein anderes Atom oder ein Atomkomplex tritt an seine Stelle. Wie Williamson zuerst hervorgehoben hat, muß man konsequenterweise zu der Vorstellung kommen, daß die Atome oder Komplexe sich zeitweise von den Molekülen abtrennen, auch wenn sie nicht mit anderen Molekülen reagieren. Betrachten wir nun ein Molekül, in dem die vier verschiedenen Atome A, B, C und D mit

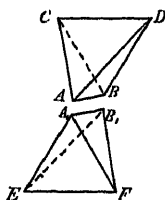


Fig. 10. Modell der Aethylenbindung.

einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Die Atome A und B, die gleiche elektrische Ladung, z. B. positive, besitzen mögen, sind also bisweilen von dem Kohlenstoffatom getrennt. Somit kann es geschehen, daß A und B gleichzeitig vom Kohlenstoffatom getrennt sind und bei ihrer Wiedervereinigung mit dem Kohlenstoffatom können sie Platz wechseln. Dies ist gleichbedeutend mit einer Umwandlung des ursprünglichen Moleküls in sein optisches Isomeres. Da nun zwei optische Isomere einander, abgesehen von ihrer Asymmetrie, vollkommen gleich sind, und auch absolut gleiche Stabilität besitzen, so muß diese Reaktion so lange vor sich gehen bis gleich viel Moleküle der zwei Formen in der Mischung vorhanden sind. Optisch aktive Körper dieser Art müssen sich demnach in Mischungen gleicher Mengen links- und rechtsdrehender Moleküle, also optisch inaktive Mischungen (sie werden *razemisch* genannt) verwandeln. Daß wir überhaupt optische Isomere kennen, beruht nur darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur meistens zu gering ist, um bemerkbar zu werden. Bei höherer Temperatur geht dagegen die Reaktion im allgemeinen glatt, so z. B. gehen die optisch aktiven Mandelsäuren bei

180° in inaktive über. Im allgemeinen ist es möglich, durch Erhitzen mit oder ohne Chemikalien die inaktiven Modifikationen aus den aktiven darzustellen.

Ganz anders liegen die Sachen bei den Cis- und Transformen. Die Atome, oder Atomkomplexe, befinden sich in verschiedener Lage zu einander, nicht wie bei optischen Isomeren in gleichen. Die beiden isomeren Körper haben daher wesentlich verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, insbesondere auch verschiedene Stabilität. Bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung ist die Fumarsäure stabiler als die Maleinsäure, diese Säure kann daher durch Zusatz katalytisch wirkender starker Säuren in jene umgewandelt werden, wie Kekulé nachgewiesen hat. Ebenso wirkt Erhitzen auf 200° in 10—30%iger Lösung. Dagegen gelingt es, Fumarsäure durch Destillation in Maleinsäureanhydrid umzuwandeln, wobei die Tendenz der Maleinsäure, bei höherer Temperatur Wasser abzuspalten, wirksam wird. Aus dem Anhydrid kann man Maleinsäure wiedergewinnen.

Daß diese Umwandlungen irgendwie mit der Anschauung lokalisierter Valenzen im Atom im Widerspruch stehen, wie Werner behauptet, kann ich nicht zugeben.

Unter den Forschern auf diesem Gebiet ist vor allem der Engländer W. J. Pope¹⁾ zu nennen. Um die zwei als Spiegelbilder sich verhaltenden sogenannten enantiomorphen Formen eines Körpers voneinander zu trennen benutzte Pasteur verschiedene Methoden, von welchen eine darauf beruht, daß, wenn der Körper eine Säure oder Basis ist, sein Salz mit einer optisch aktiven Basis oder Säure verschiedene Löslichkeit für die beiden Formen besitzt. Zu diesem Zweck benutzte man hauptsächlich die in der Natur vorkommende Rechtsweinsäure. Viel bessere Dienste hat die von Pope und seinem Mitarbeiter Peachey angewandte Kampfersulfonsäure und ihre Halogenderivate geleistet. Mit deren Hilfe hat man nicht nur viele Kohlenverbindungen untersucht, sondern auch ähnliche Verbindungen mit anderen vierwertigen Atomen, nämlich von Schwefel, Selen und Zinn aufgefunden. Ein ähnlicher Erfolg wurde mit dem fünfwertigen Stickstoffatom erzielt. Zu diesen hat Kipping auch Silizium, den nächsten Verwandten des Kohlenstoffs gefügt. Betreffs des assymmetrischen Stickstoffs liegen ebenfalls interessante Untersuchungen von Wedekind²⁾, Buckney und Jones³⁾ vor.

Betreffs der Größe der Drehung der Polarisationssebene hat Guye einen beachtenswerten Versuch gemacht, dieselbe aus der Größe der Assymmetrie, berechnet aus der Ungleichheit der vier am selben Kohlenstoff-

¹⁾ Pope: Journ. Chem. Soc. 77, 1072, 1900.

²⁾ Wedekind: Berl. Ber. 39, 474. 1904.

³⁾ Buckney und Jones: Journ. Chem. Soc. 91, 1821, 1907.

atom gebundenen Atome oder Atomgruppen zu bestimmen. Leider hat sich die Erscheinung als recht unregelmäßig erwiesen, die Drehung ist nämlich bisweilen in hohem Grade vom Lösungsmittel abhängig, wie Walden¹⁾ besonders für Chloroform, Zimtaldehyd und Chinolin gefunden hat. Betti²⁾ hat andererseits gezeigt, daß das chemische Verhalten der eintretenden Atomgruppen von größerer Bedeutung ist, als ihr Gewicht.

Es ist auffallend, daß aus chemischen Prozessen, in die nur optisch inaktive Körper eingehen, niemals optisch aktive Körper entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines rechtsdrehenden Moleküls ist genau ebensogroß wie für die Erzeugung eines linksdrehenden. Anders ist es, wenn der neugebildete Körper eine chemische Bindung mit einem optisch aktiven Körper eingeht. Dann ist offenbar die relative Lage der Atome des linksdrehenden Moleküls zu den Atomen oder Atomgruppen des vorhandenen assymmetrischen Moleküls eine andere, als die Lage der Atome des rechtsdrehenden Moleküls; die eine der beiden Molekülgattungen ist daher bevorzugt. So erklärt sich die berühmte Synthese optisch aktiver Moleküle durch Emil Fischer³⁾. Auf ähnliche Weise hat man die Bildung optisch aktiver Moleküle durch chemische Prozesse in der Pflanze aufzufassen, ebenso die selektive Zerlegung einer inaktiven Mischung durch Lebewesen (Schimmelpilze), bei der ein optisch aktiver Rest zurückbleibt. (Pasteur.)

In ähnlicher Weise wird folgender Befund von Marckwald und McKenzie⁴⁾ verständlich. Sie zeigten, daß Esterbildung zwischen einem optisch aktiven Alkohol und zwei spiegelbild-isomeren Säuren, bzw. zwischen einer optisch aktiven Säure und zwei spiegelbild-isomeren Alkoholen mit ungleicher Geschwindigkeit erfolgt. Durch fraktionierte Veresterung razemischer Mandelsäure mit l-Menthol gelang es ihnen aus der Restsäure l-Mandelsäure abzuscheiden und damit zum ersten Male eine optisch aktive Verbindung aus der Razemverbindung nach einer anderen Methode als den von Pasteur angegebenen zu gewinnen.

Ebenso ist es Bredig und Fajans⁵⁾ gelungen bei katalytischer Einwirkung des optisch aktiven linksdrehenden Nikotins auf Kampferkarboxylsäure eine etwas schnellere Reaktion bei der Rechtsverbindung als bei der Linksverbindung nachzuweisen. Dies ist ein Analogon der schneller fortschreitenden Zersetzung von Estern der Rechts-Mandelsäure, im Vergleich

1) Walden, Zeitschr. f. phys. Ch. 55, 257, 56, 703, 1906.

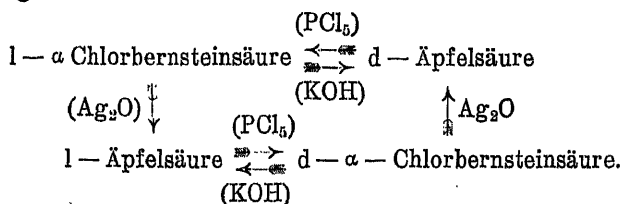
2) Betti, Gazzetta chimica italiana 37, I, 62, 37, II, 5, 1907.

3) Fischer, B. Ber. 27, 3189, 1894

4) Marckwald und McKenzie, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 32, 1830, 1899, 33, 208, 1900, 34, 469, 1901.

5) Bredig und Fajans, Berichte d. deutschen chem. Ges. 41, 752, 1908.

zu derjenigen der Links-Säure, durch Lipase nach Dakin¹⁾. Eine sehr merkwürdige Entdeckung hat Walden gemacht²⁾. Sie kann durch folgendes Schema dargestellt werden.



Aus der links- α -Chlorbernsteinsäure kann man durch Einwirkung von Basen das Chlor abspalten und durch Hydroxyl ersetzen, wodurch Äpfelsäure entsteht. Das eigentümliche ist, daß einige Basen (wie Hydroxyde von Ag, Hg, Pd und einwertigem Tl) links-Äpfelsäure ergeben, andere dagegen (wie die Hydroxyde von Alkalimetallen, einschließlich NH_3 , von Ba, Cu, Cd, Pb und Sn) rechts-Äpfelsäure. Man kann ebenfalls von rechts- α -Chlorbernsteinsäure ausgehen und erhält dabei sonderbarerweise mit den erstgenannten Basen z. B. Ag_2O rechts-Äpfelsäure, mit denjenigen der zweiten Gruppe z. B. KOH dagegen links-Äpfelsäure. Das Schema zeigt auch, daß man mit Hilfe von abwechselnden Chlorierungen und Hydroxylierungen mit Phosphorpentachlorid und Silberoxyd einen Kreisgang ausführen kann in der Umwandlung der Chlorbernsteinsäuren und Äpfelsäuren. Brombernsteinsäure verhält sich in ähnlicher Weise. Emil Fischer³⁾ hat ähnliche Prozesse studiert, wie die Umwandlung der Alanine in Brompropionsäuren durch Nitrosylbromid und dann zurück mit Hilfe von Ammoniak. Man nimmt an, daß instabile Zwischenprodukte das eigentümliche Resultat veranlassen, jedoch ist die Sache nicht damit aufgeklärt. Ostwald meint⁴⁾, daß die künftige Aufklärung eine erhebliche Erschütterung oder Veränderung der herrschenden stereochemischen Anschauungen herbeiführen wird, wahrscheinlicher ist wohl, daß eine neue mit diesen Anschauungen übereinstimmende Hilfhypothese zur Erklärung der „Waldenschen Umwandlung“ nach näherer Durchforschung ausgebildet werden wird.

Kehren wir jetzt zu unseren „ungesättigten“, dem Kohlenoxyd CO analogen Verbindungen zurück. Es ist lange bekannt, daß Schwefel mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff H_2S , mit Sauerstoff zu den Oxyden SO_2 ,

¹⁾ Dakin, Journal of physiology **30**, 253, 1903, **32**, 199, 1905.

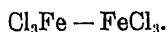
²⁾ Walden, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **30**, 3146, 1897, **32**, 1838, 1899.

³⁾ Emil Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **40**, 489, 1907

⁴⁾ Ostwald: Leitlinien der Chemie S. 153. 1906.

und SO_3 zusammentritt. Danach betätigt Schwefel in diesen drei Fällen zwei, vier oder sechs Valenzen. Schwefel kann folglich drei verschiedene Wertigkeiten besitzen, welche sich um zwei oder vier voneinander unterscheiden. Diese Tatsache kann offenbar auf dieselbe Weise wie die zwei- und vierwertigkeit des Kohlenstoffs aufgefaßt werden, indem man annimmt, das Schwefelatom sei wirklich sechs- oder achtwertig, und daß in den Fällen, wo sich weniger Valenzen bestätigen, die überzähligen einander paarweise binden. Ähnliche Verhältnisse wie beim Schwefel finden wir bei einer großen Anzahl von Elementen, wie jedes Lehrbuch der anorganischen Chemie zeigt.

Man verließ deshalb Kekulé's Lehre von der konstanten Wertigkeit der Elementaratome und nahm statt dessen an, die Wertigkeit eines Atoms könne nach graden Zahlen wechseln. So wurden Chlor, Brom und Jod als ein-, drei-, fünf- und siebenwertig aufgefaßt, Eisen als zwei-, vier- und sechswertig, Gold als ein- und dreiwertig, Zinn und Platin als zwei- und vierwertig usw. Um solche Eisenverbindungen wie FeCl_3 in dieses Schema einordnen zu können, nahm man an, daß darin sechswertige Doppelatome $\text{Fe} - \text{Fe}$ enthalten sind, und schrieb infolgedessen die Formel des Eisenchlorids:



Die Moleküle der einfachen Körper faßte man als aus zwei Atomen zusammengesetzt auf, nach Analogie der am besten studierten H_2 , O_2 und N_2 . Bei Phosphor, Arsen und Schwefel ist die Zahl der Atome im Molekül noch größer. Die meisten Metalle, die man untersucht hat, bestehen sowohl in Gasform wie in gelöstem Zustande aus einfachen Atomen (vgl. S. 62). Ihre Atome sind also in diesem Falle nullwertig. V. Meyer¹⁾ fand mit Hilfe seiner Verdrängungsmethode, daß Moleküle der Formeln FeCl_3 , Fe_2Cl_4 und FeCl_2 in gasförmigem Zustand existieren. Nilson und Pettersson²⁾ fanden auf demselben Wege, daß die Indiumchloride den Formeln InCl , InCl_2 und InCl_3 entsprechen, die des Galliums den Formeln GaCl_2 und GaCl_3 und die des Chroms den Formeln CrCl_2 , Cr_2Cl_4 und CrCl_3 . Die ganze Valenzlehre verlor dadurch ihre Festigkeit. Man nahm an, in einigen, verhältnismäßig wenigen Fällen könne die Wertigkeit beliebige Werte annehmen. Man setzte auch bisweilen eine Maximalzahl der Wertigkeit — 8 — fest, so z. B. Abegg³⁾. In jüngster Zeit haben einige Forscher an dem festen Pfeiler der Valenzlehre, der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes, gerüttelt, indem sie dreiwertigen Kohlenstoff annehmen, allerdings wie scheint ohne ganz beweiskräftige Gründe.

¹⁾ V. Meyer, Ber. 17, 1335, 1884

²⁾ Nilson und Pettersson, C. r. 107, 500 und 527, 1888.

³⁾ Abegg, Z. f. anorganisch. Ch. 39, 367, 1904.

Noch größere Schwierigkeiten macht es vielleicht, die Verbindungen mit sogenanntem Kristallwasser, Kristallalkohol, Ammoniak usw. einzuordnen.

In jüngster Zeit sind verschiedene Versuche gemacht worden, über diese Schwierigkeiten Herr zu werden, wobei besonders Werner¹⁾ zu nennen ist und auf elektrochemischer Seite Abegg²⁾. Alle gehen auf eine Idee von Berzelius zurück, die seinem dualistischen System in gewissem Sinne zugrunde lag. Berzelius' Schema, in modernen Symbolen ausgedrückt, war folgendes: Unter dem Einfluß elektrischer Ladungen vereinigen sich Kalium und Sauerstoff zu K_2O , ebenso vereinigen sich durch elektrische Kräfte Schwefel und Sauerstoff zu SO_3 . Wenn K_2O mit SO_3 zusammengebracht wird, so vereinigen sich diese beiden Moleküle infolge einer positiven Restladung auf K_2O und einer ebensolchen negativen auf SO_3 . Als Stütze für diese Ansicht führte Berzelius an, das bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat Kali (K_2O nach Berzelius) am negativen und Schwefelsäure (SO_3 nach Berzelius) am positiven Pol erscheint. Diese Verbindung $K_2O \cdot SO_3$ kann sich weiter mit einer ähnlichen Verbindung $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$ vereinigen, wodurch der gewöhnliche Kalialaun entsteht. Berzelius nahm also an, daß die ursprünglichen Valenzen (elektrische Ladungen) der Elementaratome sich in den sogenannten binären Verbindungen (Oxyden) gegenseitig gebunden hatten, daß aber noch schwächere Restvalenzen (Restladungen) geblieben wären, die die binären Verbindungen zu ternären, Salzen z. B., vereinigten. Zwei Salze können wieder durch Restaffinitäten zu Doppelsalzen verbunden werden. Diese Auffassung war auf die große chemische Erfahrung begründet, die Berzelius besaß. Daß das angesammelte empirische Material heute auf eine in der Hauptsache identische Anschauung hindrängt, ist ganz interessant zu sehen. Den Berzeliusschen Begriffen von ursprünglichen und residuellen Ladungen (Valenzen) entsprechen die jetzigen Begriffe von Hauptvalenz und Nebenvalenz (Werner), Normalvalenz und Kontravalenz (Abegg).

Die Berzeliussche Anschauung, daß K_2O und SO_3 positiv und negativ geladen sind, wurde durch die Kritik Daniells umgestoßen. Dieser bewies, daß Kupfersulfat in Kupfer und SO_4 zerlegt wird, welch letzteres, am positiven Pol entwickelt, sekundär mit dem Wasser unter Bildung von Schwefelsäure und Sauerstoff reagiert, und daß genau ebenso Kaliumsulfat

¹⁾ Vgl. Werner, Vierteljahrsschr. der Züricher naturf. Ges. **36**, 1891. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, (Die Wissenschaft, Bd. 8), Braunschweig 1905.

²⁾ Abegg, Christiania Vidensk. Selsk. Skrifter math.-naturv. Kl. No. 12, 1902. Abegg und Bodländer, Z. f. anorg. Ch. **20**, 496, 1899.

in Kalium und SO_4 zerlegt wird, welche sekundär mit Wasser reagieren und am negativen Pol Kalilauge und Wasserstoff, am positiven Säure und Sauerstoff ergeben. Es kann heute keinem Zweifel mehr unterliegen, daß Daniells Auffassung dem wirklichen Vorgang entspricht. Deshalb nimmt Werner an, daß die Nebenvalenzen nicht mit elektrischen Ladungen verbunden sind. „Hauptvalenzen“, sagt er, „vereinigen einfache oder zusammengesetzte Radikale miteinander, die als selbständige Ionen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen ionisierbarer Radikale äquivalent ist.“ Andere Valenzen sind Nebenvalenzen. Abegg dagegen nimmt an, daß seine „Kontravalenzen“ durch entgegengesetzte Ladung wie die „Normalvalenzen“ charakterisiert sind. Jedes Atom soll in Summa acht Valenzen besitzen. Es ist nicht zu verstehen, wie durch diese Annahme die Schwierigkeiten der Berzeliusschen Theorie beseitigt werden sollen. Andererseits muß man Abegg darin recht geben, daß kaum eine so große prinzipielle Verschiedenheit der Haupt- und Nebenvalenzen anzunehmen ist, wie darin liegt, daß die einen durch elektrische Kräfte hervorgerufen, die anderen aber von solchen Kräften unabhängig sein sollen. Erstens ist es in vielen Fällen schwer zu sagen, ob Haupt- oder Nebenvalenzen wirksam sind, es gibt kein allgemeines Merkmal zu ihrer sicheren Unterscheidung, nur bei den metallischen Elementen, den Salzbildnern und analogen Atomkomplexen, wie Ammonium und Cyan bildet der ionisierte Zustand ein sicheres Unterscheidungsmerkmal. Zweitens stehen auch die Nebenvalenzbindungen unter der Herrschaft der Daltonschen Lehre von den multiplen Proportionen, was auf Kräfte, die analog den elektrischen wirken, hindeutet.

Um aus diesen Schwierigkeiten möglicherweise einen Ausweg zu finden, wollen wir die Bindung zwischen Chlorwasserstoff und Ammoniak betrachten, die nach allgemeiner alter Anschauung von Hauptvalenzen, nach Werner aber von Nebenvalenzen bedingt wird. Die Wärmeentwicklung bei der Bindung beträgt nicht weniger als 41 800 cal., wobei NH_3 und HCl in gasförmigem, NH_4Cl in festem Zustande gerechnet ist. Wie erwähnt zerfällt die Verbindung trotz dieser großen Bildungswärme bei Verdampfung teilweise in ihre beiden Komponenten, was dazu beigetragen hat, sie als molekular zu betrachten. Bei der elektrolytischen Dissoziation in wässriger Lösung zerlegt sich NH_4Cl in NH_4 mit einer positiven, und Cl mit einer negativen Ladung. Was zunächst die Konstitution des Ions NH_4 betrifft, so sind zwei Ansichten aufgestellt worden, erstens die bisher herrschende, wonach N mit vier negativen Valenzen die vier positiven H-Atome bindet und eine weitere positive Ladung besitzt, durch deren Vermittlung es das negativ geladene Chlorion anlagern kann; zweitens die von Werner und

Abegg vertretene, wonach das neutrale NH_3 mit einer Neben- oder Kontravalenz H bindet, das positiv geladen ist und ein negatives Chlorion anzulagern vermag. Nach Werner sollen sich bei den Nebenvalenzen keine elektrischen Ladungen betätigen, nach Abegg soll das durch Kontravalenz gebundene H eine negative Ladung, die entsprechende Bindungsstelle des N eine positive Ladung besitzen. In beiden Fällen müßte das vierte H anders gebunden sein als die drei Wasserstoffe im Ammoniak, und man müßte erwarten, bei Substitutionen des Wasserstoffs in NH_4Cl durch ein einwertiges Radikal $\text{R}-\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5 u. a. m. — zwei isomere Substitutionsprodukte zu erhalten, die den Formeln $\text{NH}_2\text{R}\cdot\text{HCl}$ und $\text{NH}_3\cdot\text{RCl}$ entsprechen. Da solche Isomerien nicht bekannt sind, müssen wir schließen, daß die vier H-Atome im Ion NH_4 in gleicher Weise an N gebunden sind. Werner will seine Formel durch folgendes Argument stützen: HCl ist stark dissoziiert, H_2O dagegen äußerst wenig, diese Eigenschaften bleiben erhalten, wenn man Ammoniak addiert und Chlorammonium NH_3HCl bzw. Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Dabei berücksichtigt er nicht, daß die Dissoziations-Konstante des Ammoniaks ($23 \cdot 10^{-6}$) diejenige des Wassers bei 25° um etwa das 10^{14} -fache übertrifft. Die Unzulänglichkeit der Wernerschen Betrachtungsweise erhellt auch daraus, daß der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, sehr stark durch die Addition des NH_3 steigt, wenn man sie statt Salzsäure zur Neutralisation benutzt. Eine Base wie Tetramethylammoniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ gehört sogar zu den stärksten Basen und ihr Dissoziationsgrad ist ähnlich dem der Salze, obwohl sie nach Werner als Additionsprodukt des Trimethylamins ($K = 74 \cdot 10^{-6}$) zu Methylalkohol, der wahrscheinlich weniger als Wasser dissoziiert ist, angesehen werden muß. (Im Vorbeigehen möge bemerkt werden, daß ein ähnlicher Schluß von Werner, wonach Tetrahydroxylaminplatinhydrat eine andere Konstitution besitzen soll als das entsprechende Chlorid $(\text{HOH}_2\text{N})_4\text{PtCl}_2$, weil das eine sehr wenig, viel weniger als ein Alkalihydroxyd, das andere sehr stark elektrolytisch dissoziiert ist — daß ein solcher Schluß wohl wenig begründet ist. Man könnte in analoger Weise von jeder schwachen Säure, z. B. von Essigsäure, schließen, daß sie wesentlich anders konstituiert ist als ihre Salze, d. h. daß die Lagerungsweise der Atome verschieden ist).

Wir können also nichts anderes annehmen, als daß im Ammonium-Ion, wie es in wässriger Lösung vorhanden ist, vier gleichgestellte positive Wasserstoffatome mit vier negativ geladenen Valenzstellen des Stickstoffs verbunden sind, der außerdem eine positive Ionenladung trägt. Nun deutet vieles darauf hin, daß die Valenzen schon vor der Verbindung existieren. So z. B. habe ich gefunden, daß die nicht dissoziierten Natriumhydrat-Mole-

küle in der Bunsenflamme gleich stark Licht ausstrahlen wie die in Natrium und Hydroxyl gespaltenen. Man nimmt an, daß das Leuchten von den Schwingungen der Ladungen herrührt, das Natrium ist folglich auch in dem glühenden Natriumhydroxyd elektrisch geladen. Entfernen wir also aus dem Ammoniumion ein positiv geladenes Wasserstoffatom, so entsteht wahrscheinlich elektrisch neutrales Ammoniak mit einer negativen und einer positiven Elementarladung, die an verschiedene Stellen des Stickstoffatoms gebunden sind.

Nähern wir diesem Ammoniak-Molekül aus unendlicher Entfernung ein Chlorwasserstoff-Molekül, das nach der geltenden Anschauung eine positive Ladung auf dem H-Atom und eine negative auf dem Cl-Atom trägt,

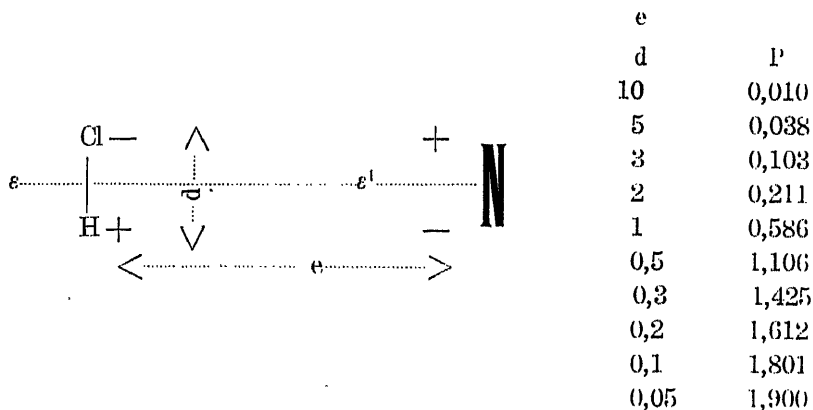


Fig. 11.

so werden sich diese Ladungen und die damit verbundenen Atome richten, in der Weise, daß das Cl sich der positiven Ladung, das H dagegen sich der negativ geladenen Valenzstelle nähert. Die Stärke dieser Bindung kann von derselben Größenordnung werden, wie diejenige zwischen einer positiven und einer negativen Valenzstelle, die der „Hauptvalenz“-Bildung entsprechen. Nehmen wir an, die zwei Ladungen liegen im NH_3 und im HCl je gleich weit voneinander entfernt, und die Annäherung erfolge so, daß die mittlere Ebene ϵ zwischen den zwei Ladungen auf H und Cl und die Symmetrieebene ϵ' , die in der Mitte zwischen den beiden NH_3 -Ladungen liegt, zusammenfallen. Wir erhalten dann obenstehende Werte für die potentielle Energie P, wenn wir als Einheit die potentielle Energie zweier Elementarladungen in derselben Entfernung annehmen. Wir bezeichnen dabei den Abstand der beiden Ladungen auf H und Cl, welche gleich dem Abstand der Ladungen auf NH_3 gesetzt ist, mit d, und die Entfernung der Doppel-ladungen voneinander mit e.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Bindung, die zweckmäßig als Doppelbindung bezeichnet werden mag, viel schwächer als die einfache Bindung, solange die Entfernung e der beiden Moleküle (eigentlich ihre Ladungen) größer ist als der Abstand d der beiden Ladungen im Molekül. Wenn e gegen Null konvergiert, so nähert sich die zur Lösung der Doppelbindungen nötige Energie dem doppelten Werte für die einfache Bindung.

Wenn $\frac{e}{d} = 0,514$ wird, so werden die beiden Energien gleich.

Nun ist es wohl natürlich anzunehmen, daß die Moleküle nicht näher aneinander kommen, als die Distanz zweier Valenzstellen im selben Atom beträgt. Es ist daher begreiflich, daß im allgemeinen die Doppelbindung bedeutend schwächer als die einfache Bindung ist. Die Doppelbindung kann offenbar durch äußere elektrische Kräfte nicht zerrissen werden, denn bei der Trennung verschiebt sich gleichzeitig gleichviel positive wie negative Elektrizität. Ein Potentialgefälle kann also keine Arbeit veranlassen, woraus folgt, daß die elektrische Triebkraft gleich Null ist.

Bei diesen elektrischen Doppelbindungen tritt die Eigentümlichkeit hervor, daß die Bindungen innerhalb der einzelnen Moleküle vollkommen unberührt bleiben, wenn sich das eine, z. B. HCl , an das andere, z. B. NH_3 , anschließt. (Sekundär können Umwandlungen, z. B. Ionenabspaltungen, eintreten.) Man kann deshalb sagen, daß bei dieser, der molekularen entsprechenden Bindung, die verbundenen Körper unverändert bleiben, wie Salz und Wasser in den kristallwasserhaltigen Salzen. Wird die eine Ladung abgespalten, wie bei NH_4Cl , so wird natürlich die Doppelbindung gelöst und zwischen dem einen Teilmolekül (hier H) und dem zweiten unveränderten Molekül (hier NH_3) kommt ein näherer Zusammenschluß zustande. Wenn dagegen keine nachträglichen Reaktionen eintreten, so bleiben alle hauptsächlichsten Eigenschaften der durch Doppelbindung vereinigten Moleküle erhalten und man kann sie in der Verbindung als fortbestehend ansehen. Dadurch unterscheidet sich die Doppelbindung von der einfachen, z. B. der Bindung eines K-Atoms an ein J-Atom.

Es gibt nur ziemlich wenige Moleküle oder Atome, denen diese Fähigkeit eigen ist, durch Doppelbindung mit anderen ähnlichen Molekülen oder Atomen zusammenzutreten. In erster Reihe steht das Wasser, daher muß man dem Sauerstoff außer den zwei negativen Valenzen noch eine Doppelvalenz mit einer positiven und einer negativen Ladung zuschreiben. In jüngster Zeit haben sich ja ohnedies viele Forscher, z. B. Baeyer und Villiger¹⁾ veranlaßt gesehen, Vierwertigkeit beim Sauerstoff anzunehmen.

¹⁾ Baeyer und Villiger, B. Ber. 34, 2679, 3612, 1901. 35, 1201, 1902.

Wie das Wasser verhalten sich seine Substitutionsprodukte; als solche kann man die Alkohole, die Äther, die Ester, die Sauerstoffsäuren und ihre Salze, die Zuckerarten usw. betrachten. Bei Schwefel und Selen, welche in vielen Beziehungen sich wie Sauerstoff verhalten, wird man ebenfalls ähnliche Doppelvalenzen voraussetzen können.

Gerade das Verhalten des Sauerstoffs in Oxoniumverbindungen, welches demjenigen des Stickstoffs in den NH_3 -Abkömmlingen sehr ähnelt, indem es immer einen positiven und einen negativen Atomkomplex bindet, veranlaßte Spiegel¹⁾ zu einer der oben ähnlichen Annahme. Ebenso können die

Sulfonverbindungen als Abkömmlinge der Verbindung $\begin{array}{c} + \\ \text{H} > \text{S} - \text{OH} \\ \text{H} > \text{H} \\ + \end{array}$, die

Phosphoniumverbindungen als solche des Phosphoniumhydrats $\text{H}_3\text{P} \begin{array}{c} + \\ - \text{OH} \\ - \text{H} \\ + \end{array}$,

die Arsoniumverbindungen aus einem analogen Arsoniumhydrat abgeleitet werden.

Nef²⁾ hebt neuerdings hervor, daß in der α -Brom-Propionsäure

$\begin{array}{c} \text{Br} > \text{C} < \text{CH}_3 \\ \text{H} > \text{COOH} \end{array}$ wahrscheinlich die zwei Valenzen, welche H und Br binden, nicht gleichwertig wären, sondern daß wie in $\begin{array}{c} \text{Br} > \text{NH}_3 \\ \text{H} > \end{array}$ die eine Ladung, welche Br bindet, positiv, die andere welche H bindet, dagegen negativ geladen sei.

Spiegel lenkt die Aufmerksamkeit auf die Platinverbindungen, die auf diesem Gebiet eine große Rolle gespielt haben. Platin bildet mit Chlor die Verbindung $\text{Pt} \equiv \text{Cl}_4$. Diese Verbindung gibt sogenannte Doppelverbindungen,

z. B. mit 2 KCl, die wahrscheinlich die Konstitution $\begin{array}{c} + \text{K} > \\ - \text{Cl} - + \text{Pt} \text{ Cl}_4 \\ + \text{K} > \\ - \text{Cl} - + \end{array}$

besitzt. Die zwei KCl sind offenbar durch Doppelvalenzen an das Platin im Platinchlorid gebunden, ebenso wie HCl an das Stickstoff des Ammoniaks gebunden ist. Ähnliches gilt für eine Menge Ammoniakverbindungen der Schwer-Metalle, sowie für sogenannte Doppelsalze (vgl. S. 76).

Die Chloride des Platins und des Goldes sind höchst wahrscheinlich keine Elektrolyte³⁾, es verbindet sich aber PtCl_4 mit Wasser zu einer Säure

$\begin{array}{c} \text{H} > \text{PtCl}_4 \\ \text{OH} > \end{array}$ und AuCl_3 zu einer analogen Verbindung $\begin{array}{c} \text{H} > \text{AuCl}_3 \\ \text{OH} > \end{array}$, mit HCl

¹⁾ Spiegel, Zeitschrift für anorganische Chemie 29, 265, 1902.

²⁾ Nef, Journal of the American Chemical Society 30, 645, 1908.

³⁾ Hittorf und Salkowski, Zeitschr. f. phys. Ch. 28, 546, 1899.

geben sie die Verbindungen $(\text{HCl})_2 \equiv \text{PtCl}_4$ und $\text{HCl} = \text{AuCl}_3$, welche alle charakteristische Säuren von bedeutender Stärke sind.¹⁾ Dies entspricht dem Verhalten des durch Doppelvalenzbindung entstandenen NH_4Cl , welches aus dem wahrscheinlich nichtleitenden NH_3 stammt. Alle Verbindungen, welche durch Bindung zweier Ionen an eine Doppelvalenz entstehen, zeichnen sich als gute Elektrolyte aus, d. h. dissoziieren leicht ein oder mehrere Ionen (Metalle oder Wasserstoff) ab, während die an NH_3 oder seine Derivate und Analogen gebundenen Reste das Anion abgeben.

PtCl_4 kann ebenfalls durch seine zwei Doppelvalenzen die zwei Doppelvalenzen von zwei Ammoniakmolekülen binden. Das Produkt $\begin{matrix} \text{NH}_3 = & \text{Pt} = & \text{Cl}_4 \\ \text{NH}_3 = & & \end{matrix}$ ist nichtleitend. Addiert man aber noch ein Ammoniak, schiebt dasselbe sich zwischen einem Chlor und dem Platinatom und es entsteht ein Chlorammonium, in welchem ein H durch das Atomkomplex $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_3$ ersetzt ist. Dieses Derivat des Chlorammoniums zerfällt in ähnlicher Weise wie dieses in ein Chlorion und den Rest, es leitet ungefähr wie NH_4Cl . Es können noch weitere Moleküle von Ammoniak zwischen den Chloratomen und dem Platin geschoben werden, die Leitfähigkeit steigt dabei stetig bis das Salz $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$ entstanden ist, wie Werner näher nachgewiesen hat. In ähnlicher Weise gibt es nichtleitendes $(\text{NH}_3)_3\text{CoCl}_3$ und die immer besser leitenden Verbindungen $(\text{NH}_3)_3\text{CoCl}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ bis $(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$. Auffallend ist es, daß hierbei die „Koordinationszahl“ 6 eine Rolle spielt, indem nach Werner das Platin oder Kobalt-Atom oder andere Atome der Schwermetalle in ähnlichen Verbindungen von höchstens sechs Ammoniak oder Ammoniak ersetzende Moleküle umgeben sein können.

Weiter weist der Stickstoff im Ammoniak und allen seinen Substitutionsprodukten einschließlich Harnstoff typische Doppelvalenz in wirksamster Form auf. Salze mit „Kristallammoniak“ spalten Ammoniak als Dampf ungefähr nach denselben Regeln ab wie kristallwasserhaltige Salze das Wasser. Dem Ammoniak ähnlich verhalten sich in vielen Fällen die entsprechenden Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuts. Weiter bilden bekanntlich die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide und Sulfo-cyanide molekulare Verbindungen in großer Anzahl. Schon um die Sauerstoffverbindungen der Haloide erklären zu können, hat man ihnen Siebenwertigkeit gegeben. Im allgemeinen bemerkt man, daß die Doppelvalenzen der Salzbildner dazu neigen, sich an Doppelvalenzen gleicher Atome zu binden. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß bei genau gleichem Abstand der Ladungen in den beiden Molekülen eine enge Verbindung leichter stattfinden kann.

¹⁾ Kohlrausch, Zeitschr. f. physikal. Chemie 33, 257, 1900.

Offenbar machen diese Doppelvalenzen die Beobachtung verständlich, daß sich die Wertigkeit so häufig nach ganzen Zahlen ändert. Alle Schwierigkeiten, die der bisherigen Darstellungsweise der Valenzlehre anhaften, lassen sich aber mit Hilfe der vorgeschlagenen Anschauung nicht beheben. So z. B. scheint die natürliche Annahme nicht durchführbar zu sein, daß eine gegebene Valenzstelle immer dieselbe Ladung besitzt und nicht bald positive, bald negative. Bezüglich der Moleküle H_2 , N_2 und O_2 kann man z. B. kaum eine andere Annahme machen, als daß das eine Atom positiv, das andere negativ geladen ist.

Die wechselnde Valenz stellt man sich nach der Elektronentheorie so vor, daß ein ein-, zwei- oder dreiwertiges negatives Ion aus einer Verbindung des betreffenden Atoms oder Atomkomplexes mit ein, zwei oder drei Elektronen besteht, die alle negativ sind. Ein positives Ion entsteht aus dem betreffenden Atom oder Komplex durch Abspaltung der nötigen Zahl von Elektronen. (Vgl. Kap. 8). Diese Auffassung ist bisher rein formell geblieben und hat zu keinen neuen Folgerungen geführt.

Die Valenzlehre fand ihre Bestätigung durch die Regelmäßigkeiten, die in dem Mendelejeffschen System zutage treten (Vgl. Kap. 8). Die Körper in der ersten Vertikalreihe haben keine Valenz, diejenigen in der zweiten sind einwertig, in der dritten zweiwertig usw. Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß Kohlenstoff vier Hauptvalenzen besitzt, obgleich die elektrolytische Probe, die nach Werners Definition den Ausschlag gibt, wohl niemals wird angestellt werden können, denn die Kohlenstoff-Verbindungen leiten die Elektrizität zu wenig. In derselben Weise wird auch bei anderen Elementen, die nicht als Ionen bekannt sind, die Anzahl der (Haupt-) Valenzen bestimmt.

Wenn man den Elementen eine sehr große Zahl Valenzen erteilen wollte, könnte man offenbar alle möglichen Atomkombinationen mit Valenzen erklären. Aber dadurch würde die Übersichtlichkeit und damit der Nutzen der Valenzlehre vollkommen verloren gehen. Es ist daher erklärlich, daß man die Zahl der Valenzen nach Möglichkeit zu beschränken sucht. So hat man dem Wasserstoff immer die Valenzzahl 1 erteilt, weil es möglich ist, mit dieser Zahl auszukommen. Gegen dieses Fundament der Valenzlehre verstößt Werner, indem er annimmt, daß im Ammoniumion ein Wasserstoffatom gleichzeitig mit einer Nebenvalenz an NH_3 gebunden ist und eine Hauptvalenz frei hat, mit der es ein negatives Ion binden kann. Auch Abegg nimmt — nicht weniger als sieben — Kontravalenzen beim Wasserstoff an. Jedes Element hat nach ihm acht Valenzen. Ähnlich sehrränkt auch Werner die Zahl der Nebenvalenzen ein, indem er eine maximale Koordinationszahl 6 annimmt. Diese Zahl findet sich beispielsweise in den

Ionen $(\text{CN})_6\text{Fe}$ des Salzes $\text{K}_4(\text{CN})_6\text{Fe}$, $(\text{H}_3\text{N})_6\text{Pt}$, $(\text{H}_3\text{N})_5\text{ClPt}$, $(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cl}_2\text{Pt}$, $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cl}_3\text{Pt}$, $\text{H}_3\text{NCl}_5\text{Pt}$, und Cl_6Pt der Salze $(\text{NH}_3)_6\text{PtCl}_4$, $(\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_3$, $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$, $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$, $\text{KNH}_3\text{Cl}_5\text{Pt}$ und K_2PtCl_6 . In den Ionen können an das Metallatom nicht mehr als sechs Atome oder Atomgruppen gebunden sein. Werner bringt höchst interessante Anwendungen dieser Lehre im Gebiete der ammoniakalischen Metallverbindungen und analogen Körper. Er weist auch darauf hin, daß sehr viele Salze sechs Moleküle Kristallwasser haben und spricht die Ansicht aus, daß dies mit der Koordinationszahl sechs zusammenhängt. Seine Versuche, die Existenz vieler wasserreicherer Salze, wie $\text{MgPtCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und ihrer Analogen, damit in Übereinstimmung zu bringen, können nicht als endgültig bezeichnet werden. Jedenfalls hat er mit großem Nachdruck auf die Tatsache hingewiesen, daß die Zahl sechs eine große Rolle bei den Gruppierungen der anorganischen Chemie spielt. Die verschiedene Dissoziationsspannung der verschiedenen H_2O -Moleküle in wasserhaltigen Salzen, wie z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist aus Werners Schema nicht verständlich.

Die Koordinationszahl sechs hängt ohne Zweifel mit der räumlichen Anordnung der Moleküle zusammen, wie oft hervorgehoben wurde. Gewöhnlich denkt man dabei an die sechs Achsen eines Oktaeders und nimmt an, daß die koordinierten Moleküle längs dieser sechs Achsen, in deren Schnittpunkt das Hauptmolekül verlegt ist, angeordnet sind. Vermutlich spielt auch das regelmäßige Hexagon eine Hauptrolle, dessen Seiten ebenso lang sind wie die Entfernungen ihrer Eckpunkte vom Mittelpunkt. Wenn die koordinierten Moleküle zufolge ihrer Atomladungen an das zentrale Molekül mit seinen Atomladungen gefesselt sind, ist diese Anordnung derselben die natürliche.

Eine solche Anordnung wird auch aus mehreren Gründen für den „Benzolring“ angenommen. Zur Erklärung der verschiedenen Stabilität der organischen Verbindungen nahm v. Bayer¹⁾ an, daß die Valenzen des Kohlenstoffatoms nach den Richtungen der vier Achsen des Tetraeders gerichtet sind. Diese bilden untereinander Winkel von $109,47^\circ$. Wenn sich nun z. B. im Äthylen = Dimethylen $\text{H}_2=\text{C}=\text{C}=\text{H}_2$, zwei Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung vereinigen, so sind die zwei bindenden Valenzen zueinander parallel gerichtet, anstatt $109,47^\circ$ miteinander einzuschließen. Dadurch ist ein Zwang gegen die natürliche Richtung ausgeübt.

Beim Trimethylen $\begin{array}{c} \text{C}=\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2=\text{C}-\text{C}=\text{H}_2 \end{array}$ ist die „Verbiegung“ der Valenz-Richtungen geringer usw., bei einem fünfeckigen Ring ist der Winkel 108° ,

¹⁾ A. v. Baeyer, Gesammelte Werke, Bd. II, S. 700. Braunschweig 1905.

also wenig von $109,47^\circ$ verschieden. Die Stabilität dieser Ringe nimmt stetig zu, vom Dimethylen bis zum Pentamethylen. Bei den sechsgliedrigen Ringen ist der Winkel 120° , wenn alle Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen; wenn sich aber zwei diametral entgegenstehende Kohlenstoffatome etwas aus der Ebene der vier übrigen hinauszuschieben vermögen, so können sie eine solche Lage einnehmen, daß die Spannung der Valenzen überall Null wird. Ähnliches gilt für alle Ringe mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen. In gewissen Fällen hat man angenommen, daß durch Einführung von stark raumerfüllenden Atomgruppen in der Nähe einer reaktionsfähigen Gruppe, wie z. B. Karboxyl, COOH , diese verhindert werden würde andere größere Atomkomplexe anzulagern. So sollte nach Victor Meyer eine substituierte Benzoëssäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, in welcher zwei der Karboxylgruppe benachbarte Wasserstoffatome durch Atomkomplexe ersetzt sind, nicht Ester bilden können. Diese Regel hat sich jedoch nicht bewährt, wie besonders die Untersuchungen von Rosanoff und Prager¹⁾ zeigen.

Daß die räumliche Lage der Atome im Molekül einen großen Einfluß auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften ausübt, tritt besonders deutlich in den Untersuchungen von Ostwald²⁾ über die Stärke der Säuren hervor. Wenn nämlich in einer Säure ein „negatives“ Radikal wie OH , NO_2 , Cl usw. ein Wasserstoffatom ersetzt, so wird die neuentstandene Säure stärker als die ursprüngliche, und zwar in um so höherem Grade, je näher das eingetretene Radikal zum Karboxyl steht. „Damit ist,“ wie Ostwald sagt, „zum ersten Male ein Mittel gewonnen, räumliche Messungen am molekularen Gebäude vorzunehmen.“

Eine sehr sonderbare physikalische Eigenschaft, die mit der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül in Zusammenhang gestellt worden ist, ist die Fähigkeit flüssige Kristalle zu bilden. Die meisten Körper, welche solche Kristalle geben, sind Benzolderivate, und zwar Substitutionsprodukte mit sogenannter Para-Stellung der Substituenten, wodurch eine langgestreckte Gestalt des Moleküls nach den jetzigen Anschauungen bedingt wird.³⁾

Die Vorstellung von einer räumlichen Anordnung der Atome im Molekül hat, wie ersichtlich, sich als sehr nützlich für die chemische Forschung erwiesen.

Bevor wir dieess Kapitel verlassen, möge kurz auf die sonderbaren

¹⁾ M. A. Rosanoff und W. L. Prager, Journ. Amer. Ch. Soc. 30, 1895, 1908.

²⁾ W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Ch. 3, 415, 1889.

³⁾ Vgl. die Monographie „Kristallinisch-flüssige Substanzen“ von D. Vorländer, Stuttgart 1908.

Verbindungen hingewiesen werden, welche die Metalle miteinander eingehen. Die gewöhnlichen Regeln der Valenz, welche vom Verhalten der salzartigen Verbindungen hauptsächlich abgeleitet sind, haben da nur eine sehr beschränkte Gültigkeit. Tammann¹⁾ sagt darüber: „Von etwa 120 Verbindungen, welche die Tabelle 2 enthält, können nur die Formeln von etwa 30 Verbindungen mit der Salzvalenz der Metalle in Übereinstimmung gebracht werden.“

Die Valenzlehre hat noch sehr viele Schwierigkeiten zu überwinden, bevor sie in befriedigender Weise unsere chemischen Erfahrungstatsachen wiederzugeben vermag.

8. Kapitel: Zusammensetzung des Atoms. Elektronen.

Das Studium der elektrischen Entladungen hat zu der Ansicht geführt, daß dieselben mit Hilfe kleiner Partikel, Elektronen genannt, zustande kommen, die nicht größer als der siebzehnhundertste Teil eines Wasserstoffatoms sind, aber eine gleichgroße Ladung von entgegengesetztem Zeichen wie das Wasserstoffatom tragen. Es ist begreiflich, daß man versucht hat, den Bau der Materie mit Hilfe dieser Elektronen zu erklären. Die Hypothese von Prout hat so eine Auferstehung erlebt, insofern verändert, als an Stelle der Wasserstoffatome die 1700mal kleineren Elektronen als letzte Bestandteile angenommen werden.

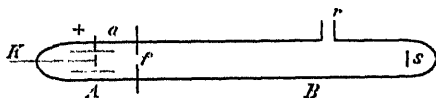


Fig. 12. Kathodenstrahlenröhre nach Lenard.

Diese Ansicht hat durch Lenards²⁾ Untersuchungen über die Absorption der sogenannten Kathodenstrahlen in verschiedenen Stoffen einen gewissen Grad der Wahrscheinlichkeit erreicht. Die Kathodenstrahlen sind nichts anderes, als Elektronen, begabt mit einer großen Geschwindigkeit der Bewegung, die sich bisweilen der Fortpflanzungs-Geschwindigkeit der

¹⁾ Tammann, Ztschr. f. Elektrochemie, 14, 797, 1908.

²⁾ Lenard, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 56, 255, 1895. (4), 12, 714, 1903. Vgl. auch Becker, Ann. d. Phys. (4), 17, 8, 1905.

Lichtwellen ($3 \cdot 10^{10}$ cm p. Sek.) nähert. Lenard stellte seine Versuche mit einer hoch evakuierten Röhre A an (s. Fig. 12), in der er Kathodenstrahlen erzeugte, indem er einen elektrischen Strom zwischen der zylindrischen Anode a und der ebenen Kathode K übergehen ließ. Die Kathodenstrahlen wurden senkrecht zu der ebenen Endfläche von K ausgesandt und durchdrangen ein kleines „Fenster“ f aus dünnem Aluminiumblech, so daß sie in der Achse der Röhre B weitergingen. Diese Röhre konnte durch den Ansatz r mit verschiedenen Gasen unter verschiedenem Druck gefüllt werden. Die Stärke der Kathodenstrahlen wurde mit Hilfe ihrer Eigenschaft gemessen, auf einem präparierten Schirm s einen Fleck phosphoreszierenden Lichtes zu erzeugen. Dieser Schirm konnte auf verschiedenen Abstand von f eingestellt werden. Nicht nur die Absorption, die die Kathodenstrahlen in Gasen erfahren, sondern auch die durch dünne Platten fester Stoffe, wie Glas, Glimmer und Metalle, die nahe an f gebracht werden, konnte auf diese Weise gemessen werden. Die große Entdeckung Lenards bestand in dem Nachweis, daß Kathodenstrahlen von großer Geschwindigkeit — etwa 10^{10} cm p. Sek. — von derselben Menge Materie gleich stark absorbiert werden, gleichgültig ob diese Materie aus Atomen von Gasen, wie Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Atomen von Metallen oder Glas in fester Form besteht. Diese Tatsache ist leicht zu verstehen, wenn wir annehmen, daß die Materie aus Elektronen zusammengesetzt ist und daß dieselbe Masse (Gewicht) von Materie immer aus der gleichen Anzahl Elektronen besteht, die in den verschiedenen Stoffen in verschiedener Weise angeordnet sind. Wenn die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abnimmt, wird der Einfluß der Art des Materials merklich. Das beruht wahrscheinlich auf der Stellung der elektrischen Ladungen auf den Atomen, die eine merkliche Ablenkung der elektrisch geladenen Kathodenstrahlen hervorzubringen imstande sind, soweit deren Geschwindigkeit nicht außerordentlich groß ist.

Lenard berechnete den Betrag der Absorption auf folgende Weise: Wenn eine Strahlung von der Intensität I_0 auf eine absorbierende Schicht von d cm Dicke und dem Absorptionskoeffizienten a auftrifft, so ist ihre Intensität I, mit der sie auf der anderen Seite der Schicht austritt

$$I = I_0 e^{-ad}$$

und der Absorptionskoeffizient a ergibt sich aus der Messung von I und I_0 ,

$$a = \left(\log_{\text{nat}} \frac{I_0}{I} \right) \frac{1}{d}$$

Nach dieser Formel berechnete Lenard folgende Absorptionskoeffizienten a für Kathodenstrahlen von 10^{10} cm/sec. Geschwindigkeit (= $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit) in Medien von der Dichte δ .

		a	δ	$\frac{a}{\delta}$
Wasserstoffgas	3,3 mm Druck	0,00149	0,000000368	4040
Luft	0,78 „ „	0,00416	0,00000125	3330
Wasserstoff	760 „ „	0,476	0,0000849	5610
Luft	760 „ „	3,42	0,00123	2780
Schweflige Säure	760 „ „	8,51	0,00271	3110
Kollodiumblatt, Gewicht/cm ² = 1,64 mg		3310	1,10	3010
Papier	„ „ = 2,05 „	2690	1,30	2070
Glas	„ „ = 1,75 „	7810	2,47	3100
Glimmer	„ „ = 3,16 „	7250	2,80	2590
Aluminium, Dicke 0,003 bis 0,03 mm		7150	2,70	2650
Messing, „ 0,0003 „ 0,0028 „		23800	8,90	2670
Silber, „ 0,00018 „ 0,0021 „		32200	10,5	3070
Gold, „ 0,00065 „ 0,00196 „		55600	19,3	2860

Der Durchschnittswert von $\frac{a}{\delta}$ ist 3200, von dem nur Wasserstoff eine

ziemlich starke Abweichung aufweist. Diese Ausnahme kann daher rühren, daß die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen noch nicht groß genug war. Der Absorptionskoeffizient ändert sich stark mit der Geschwindigkeit, wie folgende Tabelle zeigt, in die Lenard die Messungen von R. J. Strutt¹⁾ mit aufgenommen hat. Dieselben beziehen sich auf die β -Strahlen des Radiums, die mit Kathodenstrahlen von sehr großer Geschwindigkeit, nahezu Lichtgeschwindigkeit, identisch sind.

Absorptionskoeffizient von Kathodenstrahlen in Gasen bei 1 mm Druck:

Geschwindigkeit der Kathoden-Strahlen	Wasserstoff	Atm. Luft	Argon	Kohlensäure
1,1 · 10 ⁸ cm/sec	44	30	28	34
2,5 „ „	14,6	27	26	32
4,3 „ „	6	21	20	28
15 „ „	1,2	3,9	4,2	7
30 „ „	0,19	0,85	1,3	2
100 „ „	0,00062	0,0050	—	0,0067
300 „ „	0,000006	0,000009	0,00001	0,00001

Der Wasserstoff, der bei großen Geschwindigkeiten die seiner geringen Dichte entsprechende geringste Absorption auf Kathodenstrahlen ausübt, zeigt bei niedrigen Geschwindigkeiten das entgegengesetzte Verhalten.

¹⁾ Strutt, Nature 61, 589, 1900.

Die Tatsache, daß ein Kathodenstrahl Metallblätter bis zu 0,03 mm Dicke zu durchdringen vermag, zeigt, daß die Elektronen durch Tausende von Molekülen hindurchgehen können. Zwischen den Elektronen, die das Metallmolekül aufbauen, müssen daher große Zwischenräume frei sein.

Nun ist laut Definition der Absorptionskoeffizient das Maß für die Summe der Querschnitte aller entgegenstehenden Teilchen in 1 cm³. Die schnelle Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit abnehmender Geschwindigkeit der Elektronen deutet Lenard als Folge der Ablenkung, die die Bahn der Elektronen durch die elektrischen Ladungen der Teilchen erfährt. Der wahre Querschnitt der Elektronen muß gleich dem niedrigsten Grenzwert sein, dem der Absorptionskoeffizient zustrebt, wenn sich die Geschwindigkeit der auftreffenden Kathodenstrahlen der Lichtgeschwindigkeit nähert. (Eine größere Geschwindigkeit ist theoretisch unmöglich.) Daher muß der Querschnitt der sämtlichen Elektronen in 1 cm³ Wasserstoff von 1 mm Druck kleiner als 0,0000006 cm² sein. Nach der kinetischen Gastheorie ist der Querschnitt der Wasserstoff-Moleküle unter denselben Bedingungen 13 cm². Gesetzt nun, daß N die Anzahl Wasserstoff-Moleküle in 1 cm³ Gas von 1 mm Druck sei, so ist die Summe ihrer Querschnitte $Q = N\pi R^2$, wo R der Radius des Wasserstoff-Moleküls ist. Wenn ferner jedes Wasserstoffmolekül 3400 Elektronen vom Radius r enthält, so muß die Summe von deren Querschnitten sein $q = 3400 N\pi r^2$. Nun ist das Verhältnis $q:Q$ annähernd gleich 0,0000006:13, und gleich dem Verhältnis $3400 r^2:R^2$. Nach der kinetischen Gastheorie ist R etwa $0,1 \cdot 10^{-7}$ cm. Folglich haben wir:

$$3400 r^2 : (0,1 \cdot 10^{-7})^2 = 6 \cdot 10^{-7} : 13,$$

woraus wir erhalten $r = 0,37 \cdot 10^{-13}$ cm. (Vgl. Kap. 9 S. 129 und 133.) Das Volumen der Elektronen im Wasserstoffmolekül ist nur ein kleiner Bruchteil des

ganzen Molekülvolumens, nämlich $\frac{3400 \cdot (0,37 \cdot 10^{-13})^3}{(0,1 \cdot 10^{-7})^3} = 1,7 \cdot 10^{-13}$, weniger als

ein Billionstel. Wasserstoffgas vom Druck 1 mm hat die Dichte 0,00000011, 200 Millionen mal kondensiert würde es eine Substanz von der annähernden Dichte des Platins geben. Das Volumen der Elektronen in dieser Substanz wäre nur etwa 60 cm³ in einem Würfel von 1 m Kante (1 Million cm³). Die Moleküle des Platins füllen etwa 0,4 des Raumes aus.

Neuerdings hat Crowther¹⁾ eine Bestimmung über die Durchlässigkeit verschiedener Materialien für β -Strahlen ausgeführt. Seine Zahlen hat er dann umgerechnet, so daß er die Durchlässigkeit der verschiedenen

¹⁾ Crowther, Phil. Mag. (6), 12, 379, 1906. Etwas abweichende Werte gibt H. W. Schmidt an (Jahrb. d. Radioaktivität, 5, 451, 1908).

Elemente erhielt. Er bediente sich für die Messungen eines geladenen Elektrometers, dessen Ausschlag unter dem Einfluß der von Uranoxyd ausgehenden β -Strahlen abnahm. Zur Abhaltung der α -Strahlen bedeckte er die Strahlenquelle mit einem dünnen Aluminiumblatt. Seine Daten sind in folgender Tabelle wiedergegeben, worin M das Atomgewicht, a den Absorptionskoeffizienten und d die Dichte der verzeichneten Stoffe bedeuten.

	M	a/d		M	a/d
Bor	11	4,65	Arsen	75	8,2
Kohlenstoff	12	4,4	Selen	79	8,65
Natrium	23	4,85	Strontium	87,5	8,5
Magnesium	24,4	5,1	Zirkon	90,7	8,3
Aluminium	27	5,26	Palladium	106	8,0
Silizium	28	5,5	Silber	108	8,3
Phosphor	31	6,1	Zinn	118	9,46
Schwefel	32	6,6	Antimon	120	9,8
Kalium	39	6,53	Tellur	128	10,8
Kalzium	40	6,47	Jod	127	10,8
Titan	48	6,2	Barium	137	8,8
Chrom	52	6,25	Platin	195	9,4
Eisen	56	6,4	Gold	197	9,5
Kobalt	59	6,48	Blei	207	10,8
Kupfer	63,3	6,8	Uran	240	10,1
Zink	65,5	6,95			

Die Werte von a/d sind nicht ganz konstant, sondern zeigen mit steigendem Atomgewicht, wie die meisten untersuchten Eigenschaften, einen periodischen Wechsel und außerdem eine allmähliche Zunahme.

Die Verhältnisse liegen also nicht so einfach, wie man anfangs vermutete. Eine sehr wichtige Reihe von Untersuchungen, die im Cavendish-Laboratorium in Cambridge ausgeführt wurden, führten Sir J. J. Thomson,¹⁾ der auf diesem Gebiet ein außerordentliches Verdienst hat, zu dem Schluß, daß „die Zahl der Elektronen in einem Atom eines chemischen Elements von derselben Größenordnung ist, wie sein Atomgewicht“. Die Untersuchungen wurden nach drei verschiedenen Methoden mit übereinstimmendem Resultat ausgeführt. So zum Beispiel ergaben Versuche von Barkla über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen in Luft, daß die Zahl der Elektronen in einem Molekül der Luft im Mittel etwa 25 ist, während das mittlere Molekulargewicht der Luft 29 beträgt.

¹⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. (6), 11, 769, 1906.

Auch nach dieser Deutung der Versuchsergebnisse werden die Beobachtungen von Lenard und Crowther¹⁾ verständlich, da die Zerstreuung der Kathoden- oder β -Strahlen der Dichte des zerstreuenden Stoffes nahezu proportional ist, denn die Zerstreuung rührt von der Ablenkung durch Elektronen her, und diese Zahl ist nach dem letzten Befund von J. J. Thomson der Menge der Materie annähernd proportional.

Die positiv geladenen Teile der Atome sind, nach den zahlreichen Untersuchungen über Anodenstrahlen, welche von der positiven Elektrode senkrecht zu ihrer Oberfläche ausgehen, und über die positiv geladenen Kanalstrahlen, die durch Löcher in der Kathode von der positiven Seite hindurchtreten, von ungefähr derselben Größe wie die Atome selbst, und man nimmt deshalb an, daß sie aus den Atomen der bei der Entladung teilnehmenden Gase, welche ein oder mehrere negativ geladene Elektronen abgegeben haben, bestehen. In dieser Hinsicht möge es genügen auf die Arbeiten von W. Wien²⁾ und Gehrcke und Reichenheim³⁾ hinzuweisen. Diese fanden für Anodenstrahlen aus Natrium das Gewicht des Partikelchens mit Einheitsladung 21–23 mal größer als bei Wasserstoff, für solche aus Strontium 45, Atomen vom Gewicht 90 (anstatt 87) mit Doppelladung entsprechend.

Wir haben oben angenommen, daß der molekulare Abstand etwa 10^{-8} cm beträgt. Diese Größe kann ebenfalls elektrisch bestimmt werden. Wenn wir angesäuertes Wasser mit einer niedrigen elektromotorischen Kraft zersetzen, so erhalten wir einen rasch abfallenden Strom, einen sogenannten Ladungsstrom. Die eine Elektrode, und zwar die negative, mag ein Platinblech sein, die andere eine sogenannte unpolarisierbare Elektrode. Dann schafft der Strom Wasserstoff-Ionen an die Platinelektrode, aber diese Ionen werden nicht entladen, sondern sammeln sich in einer bestimmten Entfernung von der Kathode an. Dieses System kann als eine Leydner Flasche betrachtet werden. Die Kapazität dieser Leydner Flasche ist definiert als der Quotient aus der Elektrizitätsmenge, die durch die Zelle gegangen ist, und der angelegten elektromotorischen Kraft.

Nun kann die Kapazität einer Leydner Flasche aus ihrer Oberfläche und dem Abstand ihrer geladenen Belegungen berechnet werden. In diesem Falle sind die Belegungen die Platinkathode und die Wasserstoffschicht. Je näher sie einander liegen, desto größer ist die Kapazität. Helmholtz bestimmte auf diese Weise den Abstand zwischen der Kathode und der Wasserstoff-

¹⁾ In einer späteren Abhandlung (Proc. Roy. Soc. A, 80, 186, 1908) kommt Crowther auf diese Frage zurück.

²⁾ W. Wien, Ann. d. Physik (4), 9, 660, 1902, (4), 28, 415, 1907.

³⁾ Gehrcke und Reichenheim, Ann. d. Phys. (4), 25, 861, 1908. Ber. d. deutschen phys. Ges. 4, 559, 1906, 5, 76, 200, 1907, 6, 217, 1908.

schicht und fand 10^{-8} cm.¹⁾ Andere Bestimmungen, die später gemacht worden sind, haben damit übereinstimmende Werte ergeben. Wir haben diesen Wert in den oben angeführten Rechnungen angenommen.

Der berühmte Forscher auf diesem Gebiet, Sir J. J. Thomson hat einen interessanten Versuch gemacht, die Zusammensetzung der Atome aus Elektronen wiederzugeben²⁾. Er setzt die Zahl der in einem neutralen Atom enthaltenen Elektronen dem Gewicht des Atoms proportional. Da die Elektronen eine große Ladung negativer Elektrizität mit sich führen, das Atom aber elektrisch neutral ist, so muß man ferner annehmen, daß genau die gleiche Menge positiver Elektrizität im Atom enthalten ist. Diese Menge nimmt J. J. Thomson gleichmäßig innerhalb einer kugeligen Schale verteilt an, die man als die begrenzende Oberfläche des Atoms betrachten kann. Von den Elektronen wird angenommen, daß sie sich in Kreisen um den Mittelpunkt des Atoms bewegen, und infolgedessen von einer gewissen Zentrifugalkraft nach außen getrieben werden. Weiterhin sind sie der gegenseitigen Abstoßung ihrer negativen Ladungen und der Anziehung der gesamten positiven Ladung unterworfen. Thomson hat das Problem für den besonderen Fall gelöst, daß die Elektronen in Kreisen um den Mittelpunkt des Atoms angeordnet sind. Er rechnet aus, daß die höchste Zahl von Elektronen, die sich auf einem einzelnen Kreise um den Mittelpunkt bewegen können, fünf ist. Wenn sich sechs Elektronen auf dem Kreise bewegen, so ist ihre Bewegung unstabil, welches auch ihre Geschwindigkeit sein mag, und die Elektronen ordnen sich daher in der Weise an, daß eins in den Mittelpunkt geht und die übrigen fünf sich im Kreise weiter bewegen. Wenn die Anzahl der Elektronen groß ist, muß man sie auf viele Kreise verteilt denken, so z. B. wenn ihre Zahl 60 ist, bewegen sie sich in fünf verschiedenen Kreisen, 20 im äußersten Kreis, 16 im nächsten, 13 im dritten, 8 im vierten und 3 im innersten Kreis.

Die Stabilität des äußersten Ringes nimmt mit der Anzahl der von ihm umschlossenen Elektronen zu. Wenn der äußerste Ring nicht sehr stabil ist, kann er schon unter dem Einfluß ziemlich schwacher äußerer Kräfte eines seiner Elektronen verlieren, und dann haben wir ein positiv mit atomistischer Einheitsladung geladenes Atom. Das bedeutet ein einwertiges positives Ion, wie das Wasserstoffion. Ebenso können wir uns die Entstehung zweiwertiger Ionen vorstellen, z. B. des Kalzium- und Zinkions, von dreiwertigen wie des Aluminiumions usw.

Auf diese Weise bekommen wir ein gutes Bild der wechselnden Wertig-

¹⁾ Helmholtz, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 7, 337, 1879. Wiss. Abhandlungen Bd. I, 855.

²⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. (6), 7, 237, 1904, The corpuscular theory of matter, London, Constable & Co., 1907.

keit der Atome, so daß wir uns z. B. das Indiumatom leicht als ein-, zwei- oder dreiwertig vorstellen können. Aber es ist schwer zu verstehen, warum das dreiwertige Indiumatom das beständigste von den dreien sein sollte, wie der Versuch zeigt, und ferner, warum die Valenz in den meisten Fällen um gerade und nicht um ungerade Zahlen springt.

Wenn die Stabilität des äußeren Ringes sehr groß wird, indem er eine verhältnismäßig große Anzahl Elektronen umschließt, kann es möglich werden, daß sich ein oder mehrere Elektronen an die Oberfläche des Atoms anlegen, ohne in den Ring einzubrechen; in diesem Falle trägt das Atom eine Ladung negativer Elektrizität und verhält sich wie ein negatives Ion. Je nach der Anzahl negativer Elektronen an seiner Außenfläche wird es ein-, zwei-, dreiwertig usw. sein.

Es scheint ziemlich schwierig, nach Thomsons Ableitungen zu erklären, wie ein Atom sich bisweilen als negatives, in anderen Fällen als positives Ion zeigen kann, was Berzelius vom Stickstoff und Faraday vom Schwefel annahm. Es ist auch schwierig, die Ideen von Thomson so auszubilden, daß sie eine gute Darstellung eines solchen Verhaltens geben, wie es Stickstoff im Salmiak NH_4Cl aufweist, wo das Stickstoffatom vier positive Atome (4H) und ein negatives Ion (Cl) zu binden scheint.

Das Gewicht der Ionen wird sich von dem der entsprechenden Atome nicht merklich unterscheiden können, denn wenn das Gewicht eines Elektrons nur den siebzehnhundertsten Teil des Gewichtes eines Wasserstoffatoms beträgt, so würde selbst das Wasserstoffatom durch Verlust eines Elektrons nur um ein Siebzehnhundertstel an Gewicht verlieren. Alle anderen Atome haben ein größeres Gewicht als das Wasserstoffatom, der Verlust eines Elektrons würde sich also noch weniger bemerkbar machen.

Die Masseneinheit, die durch das Elektron dargestellt wird, ist viel zu klein, verglichen mit der Masse der Atome, als daß Atomgewichtsbestimmungen irgendwie eine Entscheidung bringen könnten, ob Lenards Modifikation der Proutischen Hypothese wahr ist oder nicht. Denn die Grenze der höchsten bei Atomgewichtsbestimmungen erreichbaren Genauigkeit ist weit entfernt von einem Siebzehnhundertstel der jetzigen Einheit, die dem Atomgewicht des Wasserstoffs annähernd entspricht.

In einer Verbindung wie HCl besteht das Molekül aus einem Wasserstoffatom, das ein Elektron verloren hat, und einem Chloratom, das ein Elektron an seiner Außenfläche gewonnen hat. Daher ist das Gewicht eines solchen Elektrolyten genau dasselbe, als ob er aus seinen beiden Bestandteilen in Gestalt von Atomen bestände.

Mit Hilfe dieser Ideen über die Zusammensetzung der Materie versucht Thomson auch eine Erklärung des Mendelejeffschen Systems der Ele-

mente zu geben. Dieses System stellt bekanntlich viele chemische und physikalische Eigenschaften der chemischen Elemente dar. Folgendes ist das System in der neuesten Form, die ihm Mendelejeff gegeben hat. (Vgl. folgende S.)¹⁾

Dieses Schema unterscheidet sich von seiner alten klassischen Form durch die Aufnahme der neuen Elemente der atmosphärischen Luft, mit denen uns die bahnbrechenden Untersuchungen Sir Wm. Ramsays bekannt gemacht haben. Da sie keine „Affinität“ zu irgendeinem bekannten Element zeigen, sind sie in eine besondere Gruppe 0 gestellt, die Elemente ohne Valenz enthält. Die Gruppe 1 setzt sich aus den Elementen mit der Valenz 1 zusammen usw. Ferner führt Mendelejeff zwei neue Elemente X und Y mit niedrigerem Atomgewicht als Wasserstoff ein. Beide sollen zur Gruppe 0 gehören, und man könnte daher geneigt sein, sie in den atmosphärischen Gasen zu suchen. Nun kannte man, bevor Helium als ein irdisches Element aufgefunden war, eine wohl definierte Spektrallinie von der Wellenlänge $587,5 \mu\mu$, die in dem Spektrum der höchsten Sonnenatmosphäre, in den Protuberanzen und oberhalb der Sonnenflecke, erschien, aber in keinem Spektrum von irdischer Herkunft zu finden war. Die Physiker nahmen daher an, daß in der Sonnenatmosphäre ein unbekanntes elementares Gas vorhanden ist, das den Namen Helium, d. h. Sonnenelement, bekam. Diese Voraussage eines neuen Elements bestätigte sich glänzend, als Ramsay in verschiedenen Uranmineralien Helium entdeckte. Später wurde gezeigt, daß noch andere Spektrallinien der Sonne und verschiedener Sterne dem Spektrum dieses Stoffes angehören. Auch die anderen neuen Elemente aus der Erdatmosphäre sind in der höchsten Sonnenatmosphäre vertreten, wie charakteristische Spektrallinien anzeigen.

Da wir nun das Element Y in der Erdatmosphäre nicht kennen, könnten wir es in der Sonnenatmosphäre suchen. In der Tat enthält diese ein Element, das für die Sonnenkorona charakteristisch ist und danach Koronium (Wellenlänge $531,6 \mu\mu$) genannt worden ist, und das auf der Erde nicht vorkommt. Vielleicht, sagt Mendelejeff, ist das Koronium identisch mit dem gesuchten Element Y. Dieses Koronium ist in höheren Schichten der Sonnenatmosphäre enthalten, als Wasserstoff und Helium, die leichtesten Elemente, die wir kennen, und man darf daher vermuten, daß sein Molekulargewicht noch niedriger ist, übereinstimmend mit dem was wir von dem Element Y erwarten dürfen.

Aus verschiedenen regelmäßigen Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Stellung eines Elementes im System, rechnet Mendelejeff aus, daß das Atomgewicht des Elementes Y 0,4 oder wahrscheinlich etwas

¹⁾ Vgl. Prometheus 15, 97—102, 121—25. 129—34. 145—51 1903.

Reihe	Gruppe 0	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4	Gruppe 5	Gruppe 6	Gruppe 7	Gruppe 8
1	X He 4,0	Y Li 7,03 H 1,008	Be 9,1	B 11,3	C 12,0	N 14,04	O 16,00	F 19,0	
2	Ne 19,9	Na 23,05	Mg 24,1	Al 27,0	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45	Fe Co Ni (Cu) 55,9 59 59
3	Ar 38	K 39,1 Cu 63,6	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,4	Cr 52,1	Mn 55,0	
4		Rb 85,4	Zn 65,4	Ga 70,0	Ge 72,3	As 75,0	Se 79	Br 79,95	Ru Rh Pd (Ag) 101,7 103,0 106,5
5		Kr. 81,8	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94,0	Mo 96,0		
6			Cd 112,4	In 114,0	Su 119,0	Sb 120	Te 127	J 127	
7									
8	Xe 128	Cs 132,9 Ag 107,9	Ba 137,4	La 139	Ce 140				
9									
10				Yb 173		Ta 183	W 183		Os Ir Pt (Au) 191 193 194
11		Au 197,2		Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208			
12			Ba 226		Th 232	U 239			

Periodisches System der Elemente nach Mendeleeff.

niedriger ist. Da es zur Gruppe 0 gehört, wird es wie die anderen Elemente dieser Gruppe aus einatomigen Molekülen bestehen und seine relative Dichte (Dichte des Wasserstoffs = 1) wird nur 0,2 oder noch kleiner sein.

Das andere Element X soll auch zur Gruppe 0 gehören und ein noch leichteres Gas sein, als das Element Y. Das Element X ist Newtonium genannt worden, zu Ehren des unsterblichen Physikers. Mit sehr kühnen theoretischen Überlegungen rechnet Mendelejeff aus, daß sein Atomgewicht etwa 0,000001 ist. Seine Atome müßten dann etwa 600mal leichter sein als die Elektronen. Tatsächlich hätte Mendelejeffs Rechnung ganz gut auch zu einer Zahl führen können, die 0,0006, die Größenordnung des Elektrons, erreicht oder überschreitet. Mendelejeff nimmt an, daß dieses Element die Substanz ist, aus der der Lichtäther sich aufbaut.

Es ist hier nicht der Ort, auf die zahlreichen großen Schwierigkeiten einzugehen, auf die diese Gedanken stoßen, besonders die Erklärung der transversalen Ätherschwingungen, die mit der Natur eines äußerst verdünnten Gases unvereinbar sind. Ebensowenig wollen wir auf die verschiedenen Unstimmigkeiten im Gebiete der bekannten Elemente eingehen, die Mendelejeffs System aufweist, Schwächen, die jedem Chemiker wohl bekannt sind.

Wir wollen nur noch einen kurzen Bericht geben, in welcher Weise Sir J. J. Thomson die bekannten Eigenschaften der Elektronen verwertet, um dieses System neu aufzubauen.

Wir wollen mit Thomson die Elemente einer Reihe, z. B. der dritten, betrachten.

Element	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Atomgewicht	19,9	23,05	24,1	27,0	28,4	31,0	32,06	35,45
Differenz	3,15	1,05	2,9	1,4	2,6	1,06	3,39	

Diese Reihe wollen wir mit den möglichen Kombinationen von Elektronen vergleichen, die einen äußeren Ring von 20 Elektronen enthalten. Diese und die nächstbenachbarten sind nach Thomson die folgenden.

19	20	20	20	20	20	20	20	20	20	21
16	16	16	16	17	17	17	17	17	17	17
13	13	13	13	13	13	13	14	14	15	15
8	8	8	9	9	10	10	10	10	10	10
2	2	3	3	3	3	4	4	5	5	5
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68

Von diesem System enthält dasjenige mit 59 Elektronen im äußeren Ring die größte mögliche Anzahl Elektronen, die von den inneren Elektronen zusammengehalten werden können. Deshalb ist diese Kombination ziemlich

labil und verliert leicht ein Elektron, wobei sie in die Kombination 58 mit einer positiven Ladungseinheit übergeht. Andererseits ist die Verbindung von 58 Elektronen so stabil, daß sie leicht ein negatives Elektron anzieht und auf der Oberfläche des Atoms festhält. Das heißt, sobald die Kombination von 59 Elektronen sich in das Atom von 58 Elektronen umgelagert hat, wird wieder ein Elektron gebunden, und der ganze Vorgang besteht in der Überführung eines der 59 Elektronen an die Außenseite des Atoms. Dieses Atom wird daher weder eine positive noch eine negative Ladung besitzen, es wird valenzlos sein und zur Gruppe 0 gehören.

Das außerhalb stehende Elektron des Atoms $58 + 1$ mag andererseits wieder in den äußersten Ring eintreten, so daß sich das Atom 59 zurückbildet. Es wird sich also ein Gleichgewicht zwischen unverändertem 59-Atom und positiv geladenem $(58 + 1)$ Atom mit einem äußeren negativen Elektron einstellen. Aber in beiden Fällen ist die ganze Ladung 0 und wir haben ein Element der Gruppe 0, wie Neon, vor uns. In analoger Weise versucht Thomson zu zeigen, daß das 67-Atom ein Element der Gruppe 0, ähnlich dem Argon, vorstellt.

Wenn wir nun zum 60-Atom vorschreiten, so finden wir, daß es ein Elektron verlieren kann und so in das 59-Atom übergehen kann, wenn es aber noch ein Elektron verliert (58-Atom), so wird es dasselbe außen wieder anlagern, so wie es beim 59-Atom der Fall war. Das 59-Atom, das sich vom ursprünglichen 60-Atom ableitet, stellt daher ein einwertiges positives Element wie Natrium dar. Dieselbe Überlegung, auf das 61-Atom angewendet, ergibt, daß es zwei Elektronen verlieren kann und sich danach wie ein zweiwertig positives Atom, wie Magnesium, verhält. Das 62-Atom gibt ein dreiwertig positives Atom wie Aluminium, das 63-System gibt das vierwertig positive Silizium (in Siliziumchlorid SiCl_4), das 64-System erzeugt ein fünfwertiges Atom wie Phosphor (in PCl_5) usw.

Andererseits gehen die Atome 66, 65, 64 und 63 durch Zufügung von negativen Elektronen an der Außenfläche in negativ geladene, mono-, di-, tri- und tetravalente Atome über, entsprechen demnach Chlor, Schwefel, Phosphor und Silizium in ihren Verbindungen mit dem positiven Wasserstoff und seinen Substituenten.

Diese Darstellung von Mendelejeffs System ist äußerst interessant und wir dürfen hoffen, daß es fortgesetzten Untersuchungen gelingen wird, der zahlreichen Schwierigkeiten Herr zu werden, die jetzt noch ungelöst bleiben. Eine dieser Schwierigkeiten liegt in dem System selbst: das Atomgewicht müßte in jeder Reihe mit der positiven Valenz wachsen. Das ist zwar die Regel, aber nicht allgemein, und es gibt zwei auffallende Ausnahmen: Die eine ist Argon, das ein höheres Atomgewicht als Kalium hat

(39,8 gegen 39,1). Die Zahl 38, die Mendelejeff für Argon angibt, ist nur ein „theoretischer“ Wert, ausgerechnet, um die Einheitlichkeit seines Systems zu wahren, Ramsays¹⁾ Experimente geben 39,8 für Argon, und Kalium ist sehr genau zu 39,1 bestimmt. Die andere Ausnahme ist bei den zwei Elementen Tellur und Jod beobachtet, deren Atomgewichte 128 und 127 sind.

Dieser Einwand ist nur ein besonders hervorstechender Fall eines mehr allgemeinen: die Systeme in Thomsons Reihe unterscheiden sich um ein Elektron voneinander, so daß die Differenz zweier aufeinanderfolgender Atomgewichte, wenn nicht völlig, doch fast konstant sein müßte. Das stimmt nicht zu dem weit verwickelteren Verhalten der natürlichen Elemente. In der zweiten Reihe variiert diese Differenz ziemlich unregelmäßig zwischen 1,05 und 3,39, d. h. im Verhältnis 1:3,2. In anderen Reihen ist diese Variation von derselben GröÙeordnung.

Aber es gibt noch mehr Schwierigkeiten, die nicht dem Mendelejeffschen System an und für sich eigen sind, sondern nur Thomsons Darstellung dieses Systems. Auf die zweite Reihe von 20 Elektronen im äußeren Ring muß eine Reihe mit 21 Elektronen in diesem Ring folgen, darauf eine mit 22 usw. Diese Reihen entsprechen den Reihen 3, 4, 5, 6 usw. in Mendelejeffs System. Die Anzahl Atome, die zu jeder Reihe gehören, ist nun nahezu konstant, ebenso ist die Differenz zwischen den Atomgewichten der äußersten Elemente in aufeinanderfolgenden Reihen nicht sehr verschieden. Die Thomsonsche Reihe verhält sich ganz anders. Es ist nur Zufall, daß die Reihe mit 20 Elektroden im äußeren Ring 7 Elemente mit Wertigkeit enthält, entsprechend der zweiten, dritten oder siebenten Reihe von Mendelejeff. Im allgemeinen muß die Anzahl Atome, die zu einer Thomsonschen Reihe gehört, mit dem Atomgewicht ihres ersten Elementes wachsen,

und zwar annähernd proportional mit der Potenz $\frac{2}{3}$. Daher müßte die Anzahl Elemente in der siebenten Reihe etwa dreimal so groß wie in der dritten Reihe, und etwa achtmal so groß wie in der zweiten Reihe sein.²⁾ Das

¹⁾ Ramsay und Travers, Z. f. phys. Ch. 28, 241, 1899.

²⁾ Zu bemerken ist, daß viele Autoren eine Modifikation des Mendelejeffschen Schemas gegeben haben, in welcher die Zahl der Elemente in jeder Horizontalreihe nach unten (mit wachsendem Atomgewicht) stark aber in recht unsteter Weise zunimmt. (Vgl. z. B. James Walker, Introduction to physical chemistry, London, Macmillan 1899, S. 44. Nach einer sehr kurzen Reihe mit H allein kommen zwei kurze Reihen mit sieben Elementen — die Edelgase sind nicht darin aufgenommen — nämlich Li bis F1 und Na bis Cl, wonach die folgenden vier Reihen nicht weniger als 17 Elemente enthalten. Diese letzten entsprechen je zwei Reihen in Mendelejeffs oben gegebenen Tabelle).

Thomsonsche System würde sich also, wenn es ausgearbeitet würde, beträchtlich von seinem Vorbild unterscheiden.

Man könnte denken, daß diese Schwierigkeit vielleicht verschwindet, wenn die Atome nicht durch Ringe von Elektronen, die einander parallel liegen, sondern durch eine andere Anordnung der Elektronen dargestellt würden, die der dreidimensionalen Ausdehnung des Atoms besser entspricht; aber wie Thomson bemerkt, würden sich die allgemeinen Züge seines Systems durch eine solche Abänderung nicht wesentlich ändern.

Ein anderer Einwand kann diesem Schema daraus gemacht werden, daß es zwei Elemente der Gruppe 0 in jeder Reihe verlangt. So sollte in der dritten Reihe das Neon sowohl der Verbindung von 58 Elektronen wie der Verbindung von 59 Elektronen entsprechen. Wir wissen nichts von einer solchen Verdoppelung der Elemente der Gruppe 0. Ferner, wenn z. B. das 59-Atom labil ist und eins seiner Elektronen verliert, warum soll es seine Stabilität gerade nur dadurch gewinnen können, daß es das verlorene Elektron wieder an seine Außenfläche zieht, und nicht ebensogut dadurch, daß es ein einwertiges negatives Atom anzieht, z. B. ein Chlorion? In dieser Weise vereinigt sich ja das positive Kaliumion mit dem negativen Chlorion und bildet Salz-moleküle. Es ist wohl nicht zu umgehen, einen besonderen Grund dafür beizubringen, warum das 59-Atom sich nicht auf dieselbe Weise seine Stabilität verschafft, mit anderen Worten, warum das 59-Atom nicht ebensogut ein positiv-einwertiges, wie ein valenzloses Atom sein kann.

Sehr interessant ist, daß zu derselben Zeit, als Thomson seine Ideen über die Zusammensetzung der Materie ausarbeitete, der japanische Physiker Nagaoka auf ähnliche Annahmen kam, um die optischen, insbesondere die spektralen Eigenschaften der Materie zu erklären. Er nimmt eine Bewegung der Elektronen, gleichfalls in konzentrischen Ringen, aber um einen positiv geladenen Mittelpunkt an. Nagaoka¹⁾ betrachtet die ganze positive Ladung als in einem Punkt vereinigt, nicht gleichmäßig über eine Kugelfläche verteilt. Nagaoka sowohl wie Thomson haben eine Vorstellung ausgearbeitet, um das Zerbrechen des Radiumatoms in Helium und etwas anderes zu erklären.

Lenard²⁾ stellte eine breite Bunsenflamme in ein elektrisches Feld, d. h. zwischen zwei Metallplatten, die vermittels einer galvanischen Batterie auf verschiedenem Potential gehalten wurden. Dann brachte er eine Perle von einem Alkalisalz in die Flamme. Von der Perle steigt dabei eine gefärbte Gassäule hinauf. Wenn die Metallplatten ungeladen sind, ist die Säule senkrecht; wenn die Platten aber geladen sind, wird das obere Ende der Säule nach der negativ geladenen Platte hin abgelenkt, so daß die Säule

¹⁾ Nagaoka, Nature 69, 392, 1904.

²⁾ Lenard, Ann. d. Phys. 9, 642, 1902.

schräg nach oben geht. Das zeigt, daß die farbigen Ionen des Metallsalzes positiv geladen sind.

In einem anderen Versuch führte Lenard¹⁾ Dämpfe von Lithium- oder Natrium-Salzen in einen elektrischen Bogen hinein. Im äußersten Saum des Bogens gaben die Dämpfe die sogenannte Hauptserie der Spektrallinien von Lithium oder Natrium, in der nächstfolgenden etwas wärmeren zylindrischen Schicht trat die erste Nebenserie der Spektrallinien hervor und im wärmsten, zentralen Teil des Lichtbogens fand Lenard die Spektrallinien der zweiten Nebenserie.

Lenard meinte nun, daß die Hauptserie den ungeladenen Atomen der Alkalimetalle und die erste Nebenserie den um ein Elektron verminderten Atomen angehört, während die zweite Hauptserie von Metallatomen, die zwei Elektronen verloren haben, ausgesandt wird.

Diese Annahme wurde jedoch durch die Untersuchungen von Stark²⁾ und seinen Schülern über die Spektren der Kanalstrahlen nicht bestätigt.

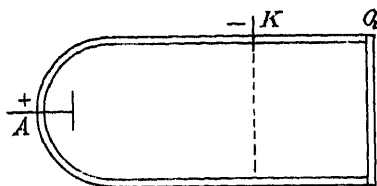


Fig. 13.

Sie benutzten ein Rohr mit einer Anode A und einer Kathode K, die durchlöchert war, so daß beim Durchgang von Elektrizität sogenannte Kanalstrahlen vom Anodenraum rechts von A durch die Löcher der Kathode K nach der Quarzplatte Q hindurchtraten. Das Licht der Kanalstrahlen kann teils durch Q teils von der Seite spektroskopisch untersucht werden und dadurch die Geschwindigkeit der leuchtenden Partikelchen in den Kanalstrahlen nach dem Dopplerschen Prinzip berechnet werden. Aber auch aus dem Potentialgefälle und der Ladung und Masse der Partikelchen kann dieselbe abgeleitet werden.

Die Spektren der Kanalstrahlen sind teils Bandenspektren, teils Linienspektren. Die Bandenspektren zeigen keine Geschwindigkeit der Partikelchen an. Dies entspricht der Annahme, daß die Bandenspektren aussendenden Partikelchen ungeladen sind. Dies stimmt auch mit den Beobachtungen von Zeemann über das Verhalten der Spektren von Flammen in einem magnetischen Feld. Ganz anders verhalten sich die Linienspektren. Alle die Linien

¹⁾ Lenard, Ann. d. Phys. 17, 227, 1905.

²⁾ Stark, Phys. Zeitschr. 4, 583, 1908, 6, 892, 1905.

des Wasserstoffspektrums, welche der ersten Nebenserie angehören, zeigen eine Geschwindigkeit an, die um etwa 20 Prozent niedriger ist als die Berechnung unter Annahme ergibt, daß die leuchtenden Partikelchen Wasserstoffatome mit der positiven Einheitsladung sind. Die Verzögerung wird auf Reibung gegen im Wege stehende Wasserstoffmoleküle zurückgeführt. Die Doppellinien der Hauptserie und der zwei Nebenserien des Kaliumspektrums, welche schon nach den vorwaltenden Regelmäßigkeiten in ihren Schwingungszahlen und nach ihrem Verhalten in bezug auf den Zeemann-Effekt in Gegensatz zu Lenards Annahme als von gleichartigen Partikelchen ausgesandt angenommen waren, entsprechen einwertigen positiven Kaliumatomen. Die Quecksilberlinie $523,7 \mu$, eine Doppellinie, rührt von Quecksilberatomen mit einfacher Ladung her, andere Quecksilberlinien aber, die in den beiden Nebenserien des Quecksilberspektrums vorkommen und die dreifach sind — s. g. Triplets — entsprechen zweiwertigem Quecksilber, d. h. Atomen mit zwei positiven Ladungen. Im allgemeinen scheinen Doppellinien monovalenten, Triplets dagegen divalenten Atomen zu entsprechen. Im Spektrum des Quecksilbers hat Stark einige Linien gefunden, die noch höher geladenen Atomen zu entsprechen scheinen.

Die außerordentlich interessanten Untersuchungen, welche Rutherford und seine Mitarbeiter über die α -Strahlen ausgeführt haben, führen zum Schluß, daß die α -Partikelchen, welche aus den radioaktiven Substanzen herausgeschleudert werden, aus Helium-Atomen bestehen, die mit zwei positiven Einheitsladungen versehen sind.¹⁾ Als Ausgangsmaterial der wichtigsten radioaktiven Körper dient Uranium. In uraniumhaltigen Körpern kommt pro Gramm Uranium $3,84 \cdot 10^{-7}$ Gramm Radium vor. Die Periode der halben Umwandlung von Uran ist etwa 1900 Jahre. Danach müßte sich pro Jahr aus einem Gramm Uranium $1,4 \cdot 10^{-10}$ Gramm Radium entwickeln. Da 10^{-12} Gramm Radium sicher nachweisbar sind, suchte man (Soddy, Whetham, Boltwood u. a.) die zeitliche Umwandlung zu verfolgen, man erhielt aber nur negative Resultate. Dies könnte nun so erklärt werden, daß zwischen Uranium und Radium ein langsam zerfallendes Zwischenprodukt fällt, welches die Umwandlung von Uranium in Radium stark verzögert. Dieses Produkt fand Boltwood in einem Aktinium-Präparat aus Carnotit. Aus diesem Präparat entwickelte sich allmählich Radium. Durch Behandlung mit Natriumthiosulfat vermochte er die Radium erzeugende Substanz von Aktinium zu trennen. Er nannte diese Substanz, welche in chemischen Eigenschaften fast vollständig mit Thorium übereinstimmt, Ionium. Die

¹⁾ Rutherford, Jahrb. der Radioaktivität 4, 1, 1907. Rutherford und Geiger, Proc. Roy. Soc. A., 81, 141 und 162, 1908, Jahrb. f. Radioaktivität 5, 408, 1908.

Reihenfolge der sukzessiven Verwandlungen in der Uranium-Radium-Familie ist danach die folgende:

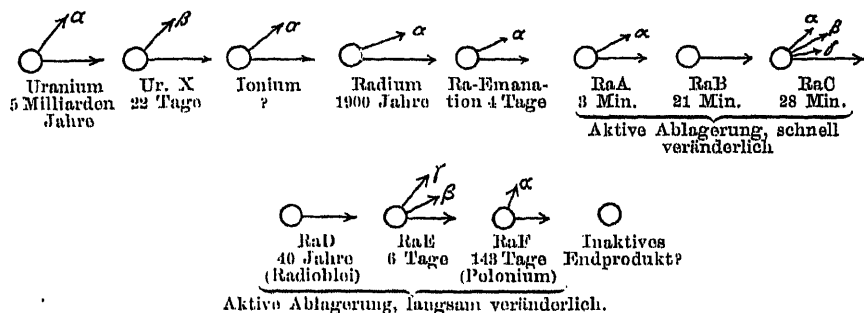


Fig. 14. Umwandlung des Uraniums und des Radiums nach Rutherford.

Die Umwandlungszeit des Ioniums wird als von derselben Größenordnung wie diejenige des Radiums angenommen. Da Boltwood für den Aktiniumgehalt in Mineralien nachgewiesen hat, daß er dem Urangehalte proportional ist, wird man auch annehmen müssen, daß die Aktinium-Familie aus Uranium durch Umwandlung entsteht, und zwar in einer Seitenkette, die irgendwo zwischen Uranium und Radium sich von der Radiumkette abzweigt. Mit der Thorium-Familie scheint diejenige des Uraniums keine Verbindung zu haben.

In dem oben stehenden Schema deuten die Pfeile mit Nebenschriften an, welche Partikelchen bei der Umwandlung in das nächstfolgende Produkt abgestoßen werden. Diese Reaktionen verlaufen mit der Zeit nach dem Schema einer monomolekulären Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 11). Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist — in Gegensatz zu gewöhnlichen Reaktionen — soweit die bisherigen Untersuchungen zeigen, unabhängig von der Temperatur. Wo dies nicht gefunden wurde, konnte man stets störende Nebenumstände nachweisen, welche die Abweichungen von der Regel erklärten.¹⁾

Diese durch Umwandlung entstehenden Körper sind alle als neue Elemente anzusehen, welche voneinander sehr abweichende Reaktionen zeigen. So z. B. steht das Ionium in chemischer Hinsicht außerordentlich nahe dem Thorium, Radium dem Barium, die Emanation, deren Spektrum Rutherford und Royds²⁾ bestimmt haben, ist ein Edelgas, welches wie die Emanationen von Thorium und Aktinium bei etwa -150° C verdichtet wird, RaD ähnelt dem Blei und kommt neben RaE und RaF im Blei des Handels spurenweise vor³⁾, RaF ist mit Polonium identisch und wird aus radioaktiven Materialien zusammen mit Wismut ausgefällt.

¹⁾ H. W. Schmidt, Phys. Zeitschr. 9, 250, 1908.

²⁾ Rutherford und Royds, Phil. Mag. (6), 16, 818, 1908.

³⁾ Elster und Geitel, Phys. Zeitschr. 8, 776, 1907, 9, 189, 1908.

Diese Elemente unterscheiden sich voneinander durch ihre Lebensdauer. Für die Radium-Familie ist letztere durch den unter die Namen der Produkte geschriebenen Zeiten des halben Zerfalls gekennzeichnet. In den meisten Fällen werden α - und β -Partikelchen abgegeben. Je nach der Verschiedenheit der betreffenden Substanzen zeichnen sich diese Partikelchen durch ein verschiedenes Durchdringungsvermögen aus. So haben z. B. der Absorptionskoeffizient a und die Dicke d einer Aluminiumplatte, welche die β -Strahlung von folgenden Körpern auf die Hälfte herabsetzt, folgende Werte:

	a	d
UrX (Rutherford)	14 cm ⁻¹	0,5 mm
AcB (Godlewski)	32,7	0,21
RaE (Schmidt)	40,0	0,17
ThA (Hahn und Meitner)	140	0,05
ThB u. C (Hahn u. Meitner)	15,7	0,44

Wenn die α -Partikelchen einen bestimmten Weg in einem Gas durchgelaufen haben, verlieren sie ihre Eigenschaften, Körper zu ionisieren, die photographische Platte zu beeinflussen und Phosphoreszenz zu erregen. Die arretierende Eigenschaft verschiedener Gase ist nahezu der Quadratwurzel aus ihrer Dichte proportional. Diese Eigentümlichkeiten sind von Bragg¹⁾ aufgefunden worden, der folgende Reichweiten der α -Partikelchen in Luft von 760 mm Druck bei 0° angibt:

Radium	3,5 cm
Ra-Emanation	4,36 „
Ra A	4,83 „
Ra C	7,06 „
Ra F	3,86 „
Ionium (Boltwood)	2,87 „

Einige Umwandlungen sind sogenannte strahlungslose (z. B. diejenigen von RaB und RaD). Diese Körper wurden dadurch entdeckt, daß die Neubildung des nachfolgenden radioaktiven Körpers aus dem vorhergehenden nicht nach dem Schema einer monomolekularen Reaktion erfolgt. Durch Annahme von zwei solchen Reaktionen ist es aber gelungen, den Reaktionsverlauf quantitativ darzustellen. Dies deutet die Anwesenheit eines strahlungslosen Zwischenprodukts an, dessen Zerfallszeit man aus dem Reaktionsverlauf ermitteln kann.

¹⁾ Siehe Rutherford, Radioactivity, 2. Aufl. S. 547, 1905, deutsche Aufl. herausgeg. von E. Aschkinas, S. 183 und 560, Berlin, Springer 1907. Jahrb. der Radioaktivität 4, 5, 1907. Bragg, Phil. Mag. (6), 13, 313, 1907.

Die starke Wärmeentwicklung bei den Radiumpräparaten, welche etwa 110 Grammkalorien pro Stunde und Gramm Radium beträgt, rührt hauptsächlich von der Aussendung der α -Partikelchen her, deren Anzahl nach Rutherfords Berechnungen $4 \times 3,4 \cdot 10^{10}$ pro Gramm Radium erreicht (wovon gleichviele auf Ra, RaEm., RaA und RaC kommen). Die zwei altbekannten radioaktiven Elemente Uranium und Thorium zeigen nur eine zwei Millionen mal geringere Radioaktivität als Radium. Ihre Umwandlungszeiten betragen demnach mehrere Milliarden von Jahren, welchem Umstand wir zu verdanken haben, daß überhaupt noch radioaktive Körper bestehen.

Nach einer besonders von Campbell¹⁾ vertretenen Ansicht wäre die Radioaktivität eine allgemein verbreitete Eigenschaft, die in vielen Fällen so schwach auftritt, daß sie nicht meßbar wird. Nach Campbell tritt sie deutlich bei Kalium hervor, das etwa 1000mal weniger radioaktiv als Uran ist, ebenso wie bei Rubidium, das etwas schwächer aktiv ist. Nach McLennan²⁾ soll aber die Radioaktivität des Kaliums von einem neuen bisher unbekannten radioaktiven Element herrühren, das mit Kalium chemisch sehr nahe verwandt ist. Ebler³⁾ gibt an, eine solche radioaktive Substanz im Wasser von der Dürkheimer Maxquelle aufgefunden zu haben.

Es wird vielfach angenommen, daß das Endprodukt der radioaktiven Umwandlungen in der Uran-Familie Blei sei. Wenn Radium mit dem Atomgewicht 226 fünf α -Partikelchen verliert, bevor es endgültig umgewandelt ist, so ist das Atomgewicht des Endproduktes $226 - 5 \cdot 4 = 206$, was dem Atomgewicht des Bleis 206.9 sehr nahe kommt. Das Blei ist selbst radioaktiv; Elster und Geitel⁴⁾ haben aber nachgewiesen, daß die α -Strahlung des Bleis von RaF herrührt, welches ebenso wie RaD und RaE fast immer im Handelsblei vorkommt. Wurden sie vom Blei abgeschieden, so zeigte dieses keine Radioaktivität mehr.

Wie die mehr als 25 neuen Elemente in dem Mendelejeffschen Schema unterzubringen sind, ist schwer einzusehen. Daß wir keine Elemente von höherem Atomgewicht als Uran kennen, kann vielleicht davon herrühren, daß diese Elemente, wenn sie einmal existierten, so stark radioaktiv waren, daß sie bis zur jetzigen Zeit vollständig zerfallen sind.

In der letzten Zeit sind auch Versuche gemacht worden, die Materie als eine Manifestation rein elektrischer Kräfte zu erklären. Wenn ein Elektron, begabt mit einer bestimmten Geschwindigkeit, sich durch den Raum bewegt, so ist diese Bewegung mit zwei verschiedenen Energiearten

¹⁾ Campbell und Wood, Proc. Cambr. Phil. Soc. 14, 15, 1907.

²⁾ McLennan, Phys. Zeitschr. 9, 510, 1908, Phil. Mag. (3), 16, 377, 1908.

³⁾ Ebler, Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 787, 1089.

⁴⁾ Elster und Geitel, l. c.

verknüpft, der kinetischen Energie der Elektronenmasse, und der elektromagnetischen Energie des umgebenden magnetischen Feldes. Angenommen, die Geschwindigkeit der Bewegung nähme zu, so wachsen beide Energieformen proportional, solange die Schnelligkeit weit unter der Lichtgeschwindigkeit bleibt. Aber wenn sie sich dieser Geschwindigkeit nähert, so wächst die magnetische Energie rascher als die kinetische, und würde unendlich groß werden, wenn sie erreicht würde; das Elektron kann daher nie die Lichtgeschwindigkeit erreichen. Es besteht also bei großer Geschwindigkeit des Elektrons zwischen den beiden Energiearten keine Proportionalität mehr, sondern die magnetische Energie bildet einen stetig zunehmenden Bruchteil der gesamten Energie.

Wenn wir die Geschwindigkeit einer Masse vermehren wollen, müssen wir ihr Energie zuführen. Je größer der Betrag zugeführter Energie ist, desto größer nennen wir die Masse des bewegten Körpers. Bei der Bewegung eines Elektrons müssen wir Energie zuführen, nicht nur für die kinetische Energie der Massenbewegung, sondern auch für die magnetische Energie. Beim Beginn der Bewegung sind diese beiden Größen einander proportional, wir können daher die magnetische Energie durch eine äquivalente Vergrößerung der Masse des bewegten Elektrons substituieren, und die gesamte Energie als kinetische betrachten. Auf dieselbe Weise können wir annehmen, daß nur magnetische Energie vorhanden ist und die Masse des Elektrons gleich null setzen. Diese Masse könnte daher nur eine scheinbare, keine reelle sein. Aber wenn das richtig ist, müssen wir erwarten, daß die scheinbare Masse des Elektrons über alle Grenzen wächst, wenn sich seine Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nähert. In der Tat scheinen einige sehr interessante Versuche von Kaufmann¹⁾ solch einen Zuwachs der scheinbaren Masse des Elektrons anzuzeigen. Seine Zahlen bezüglich der Masse der Elektronen in β -Strahlen, die von Radiumpräparaten ausgehen, bezogen auf einige andere Messungen der Elektronenmasse, folgen hier.

Geschwindigkeit der β -Strahlen	2,36	2,48	2,59	2,72	$2,85 \cdot 10^{10}$
Masse der Elektronen (beob.)	1,65	1,83	2,04	2,43	3,09
„ „ (ber. nach Thomson)	1,5	1,66	2,01	2,42	3,10

Die scheinbare Masse des Elektrons bei geringer Geschwindigkeit ist gleich 1 gesetzt. Augenscheinlich zeigen Kaufmanns Zahlen (beob.) ein Anwachsen, wie es Abrahams²⁾ und Sir J. J. Thomsons (l. c. S. 33) Rechnungen verlangen; in dem Maße wie sich die Geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ nähert.

¹⁾ Kaufmann, Gött. Nachrichten 1901, 143. 1902, 291. 1903, 90.

²⁾ Abraham, Gött. Nachrichten 1902, 20.

Vielen Physikern ist die Idee sehr sympathisch, daß die Materie nur scheinbar und auf die Bewegung von elektrischen Ladungen zurückzuführen sei. Besonders hat Sir J. J. Thomson, mit dessen Berechnung, daß die Anzahl der Elektronen im Atom dem Atomgewicht nahezu gleich ist, diese Ansicht jedoch schwer vereinbar zu sein scheint, in seinen interessanten Büchern „Electricity and Matter“ (1904) und „The corpuscular theory of matter“ (1907) die Theorie ausgebildet, daß die Materie eine Manifestation elektromagnetischer Kräfte sei. Danach wäre die Masse nicht unveränderlich, dann nämlich, wenn ihre Geschwindigkeit mit der des Lichtes vergleichbar würde. Dieser Fall kommt in der Wirklichkeit nicht vor, ausgenommen bei den neuen Strahlungsgattungen. Die Eruptionen aus dem neuen Stern im Perseus, und die schnellsten beobachteten Sonnenprotuberanzen erreichten nämlich nur 750 bzw. 850 km p. Sek. Diese größten Geschwindigkeiten, die an gewöhnlicher Materie beobachtet worden sind, sind also etwa 400mal geringer als die des Lichtes, so daß auch in solchen Fällen keine merkliche Änderung der Masse zu beobachten wäre. Neue Untersuchungen auf diesem Gebiete sind aber wohl nötig, ehe die erwähnte Ansicht allgemein Aufnahme finden kann.

9. Kapitel; Theorie der Gase.

Bisher haben wir uns hauptsächlich mit den Eigenschaften der Atome befaßt; wir wollen nun die Eigenschaften der Moleküle zu betrachten versuchen. Die großen Entdeckungen die die Chemie zu einer Wissenschaft im heutigen Sinne des Wortes gemacht haben, waren die Früchte der Untersuchungen an Gasen. In alten Zeiten sah man alle Gase als eine Art Luft an, und langsam nur führte die Erfahrung zu der Erkenntnis, daß verschiedene Gase mit sehr verschiedenen Eigenschaften existieren.

Im 17. Jahrhundert führte Boyle seine grundlegenden Arbeiten über Gase aus und entdeckte das Gesetz, das seinen Namen trägt. Er schloß eine bestimmte Menge Gas in ein U-Rohr ein, dessen einer Schenkel offen, der andere geschlossen war. In den offenen Schenkel goß er Quecksilber und sperrte so das Gas ab. Wenn er den Druck erhöhte, indem er mehr Quecksilber zugoß, nahm das Gasvolumen ab. Boyle fand, daß das Volumen dem Druck umgekehrt proportional war, und die mathematische Formulierung seines Gesetzes ist daher:

$$v = k \cdot \frac{1}{p} \text{ oder } pv = k \text{ oder } p = k \cdot c$$

Hier bedeutet k eine Konstante, die der Masse des eingeschlossenen Gases proportional ist, p ist der Druck, v das Volumen und $c = \frac{1}{v}$, der reziproke Wert des Volumens, kann als die Konzentration des Gases bezeichnet werden.

Im Anfang des vorigen Jahrhunderts entdeckte Gay-Lussac ein neues Gesetz der Gase, indem er ihre Ausdehnung durch Wärme bestimmte. Er fand, daß alle Gase nahezu denselben Ausdehnungskoeffizienten haben, indem ihr Volumen bei konstantem Druck um den 267sten Teil seines Wertes bei 0°C zunimmt, wenn die Temperatur um 1° steigt. Nach späteren Korrekturen ist die richtige Zahl $1/273$. Der mathematische Ausdruck dieses Gesetzes ist offenbar:

$$v = v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right) = v_0 \frac{T}{273}$$

wo v_0 das Volumen des Gases bei 0° und konstantem Druck ist, t die Temperatur in Celsiusgraden und $T = t + 273$ die entsprechende „absolute“ Temperatur heißt. Es ist auch leicht zu sehn, daß die Formel

$$pv = RT \text{ oder } p = RvT,$$

worin R eine Konstante ist, die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac beide einschließt, denn wenn wir T konstant setzen, erhalten wir das Boylesche, und wenn wir p konstant setzen, das Gay-Lussacsche Gesetz.

Das Boylesche Gesetz wird auch oft Mariottes Gesetz genannt, weil Mariotte es 17 Jahre später unabhängig von Boyle entdeckte. Mariotte prüfte es hauptsächlich für Drucke unter 760 mm, Boyle hatte höhere Drucke angewendet. Etwa 40 Jahre vor Gay-Lussac hatte der Pariser Professor Charles die Wärmeausdehnung der Gase studiert und ein, dem Gay-Lussacschen ähnliches Gesetz aufgestellt. Daher nennt man das Ausdehnungsgesetz der Gase häufig auch das Gesetz von Charles.

Im Laufe seiner Arbeiten über die Eigenschaften der Gase entdeckte Gay-Lussac ein zweites Gesetz (1805). Volta hatte einen „Eudiometer“ genannten Apparat konstruiert, um die Menge des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs zu bestimmen. In diesen Apparat wurde Luft eingeschlossen und dann Wasserstoff dazugegeben, die Mischung wurde durch elektrische Funken zur Explosion gebracht, Wasser entstand, schlug sich nieder und das Volumen nahm ab. Die Abnahme des Volumens rührte vom Verschwinden des Sauerstoffs und der äquivalenten Menge Wasserstoff aus der Gas-mischung her. Um die Sauerstoffmenge zu bestimmen, mußte man natürlich wissen, welcher Bruchteil der Volumenverminderung auf Rechnung des verschwundenen Sauerstoffs kam. Es zeigte sich, daß dieser Bruchteil

gleich einem Drittel war, die Volumenverminderung war also zu einem Drittel dem Verschwinden des Sauerstoffs zuzuschreiben. Mit andern Worten, Wasser bildet sich aus einem Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff. Diese Tatsache erinnert in ihrer Einfachheit an Dalton's Gesetz. Später bewies Gay-Lussac, daß in allen Fällen, die er der Untersuchung unterwarf, einfache Raumverhältnisse statt haben. Wenn das Produkt der Verbindung ein Gas ist, so steht das Volumen dieser Verbindung in einem einfachen Verhältnis zu den Volumen der Bestandteile. Ammoniak und Chlorwasserstoff vereinigen sich in gleichen Volumen, Ammoniak und Kohlensäure je nach Umständen im Volumenverhältnis 2:1 und 1:1, Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:3, Schwefeldioxyd und Sauerstoff im Verhältnis 2:1, Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältnis 2:1. In dem letzten Falle erfüllt die gebildete Kohlensäure denselben Raum wie vorher das Kohlenoxyd. Beim Ammoniak ergab die Zerlegung, daß das Volumen der Verbindung das doppelte von dem Volumen des darin enthaltenen Stickstoffs und zwei Drittel von dem Volumen des Wasserstoffs ist. Wasser in Gasform erfüllt denselben Raum wie der eintretende Wasserstoff und den doppelten wie der eintretende Sauerstoff.

Gay-Lussac zeigte, wie man mit Hilfe seines Gesetzes aus den bekannten Dichten der elementaren Gase die Dichten ihrer Verbindungen berechnen kann. Berzelius begriff den Zusammenhang zwischen Gay-Lussacs Entdeckung und Daltons Gesetz in seiner ganzen Bedeutung und schrieb an Dalton die bemerkenswerten Worte (1812): „Sie haben ganz recht, daß die Theorie der multiplen Proportionen ohne die Atomhypothese ein Mysterium sein würde, und so weit ich übersehe, tragen alle bisher gewonnenen Resultate zur Bestätigung dieser Hypothese bei. Aber ich denke, daß diese Theorie, so wie sie von Ihnen in diesem Augenblick entwickelt ist, Teile enthält, die etwas verändert werden müßten. So z. B. der Teil davon, der sie zu der Behauptung führt, daß die Versuche Gay-Lussacs über die Volumen sich verbindender Gase ungenau sind. Ich hätte eher gemeint, daß diese Experimente den schönsten Beweis für die Wahrscheinlichkeit der Atomtheorie abgeben.“

Dalton suchte die Unrichtigkeit von Gay-Lussacs Messungen nachzuweisen, Berzelius benutzte sie zur Bestimmung der Atomgewichte. Z. B. nahm Dalton an, daß ein „Atom“ Wasser aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht, Berzelius dagegen stellte den Satz auf, daß gleiche Volumen verschiedener Gase gleich viele Atome enthalten. Da die Verbindungs-Volumen von Wasserstoff und Sauerstoff sich wie 1:2 verhalten, so war das Atom Wasser seiner Ansicht nach aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt, und er schrieb

seine Formel H_2O , genau wie wir heute. Aber der Satz von Berzelius ließ sich nicht auf alle Gase ausdehnen. Es war beobachtet, daß ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zu zwei Raumteilen Chlorwasserstoff zusammentreten. Wenn der Chlorwasserstoff im gleichen Volumen gleich viel Atome wie die elementaren Gase enthielt, so verbände sich ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor zu zwei Atomen Chlorwasserstoff, was unvereinbar mit der Atomvorstellung ist. Man darf nämlich nicht annehmen, daß ein Atom Wasserstoff zwischen den zwei neugebildeten Chlorwasserstoffatomen verteilt wird.

Aus dieser Schwierigkeit fand ein italienischer Gelehrter, Avogadro, einen sehr einfachen Ausweg. Er führte einen neuen Begriff ein, den des Moleküls, und nahm an, daß ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen Wasserstoff besteht, und ähnlich das Chlormolekül aus zwei Chloratomen. Sein Satz war, daß gleiche Raumteile verschiedener Gase — bei gleicher Temperatur und Druck — gleichviel Moleküle enthalten. Ein Molekül, d. h. zwei Atome, Wasserstoff, und ein Molekül, d. h. zwei Atome Chlor, geben zwei Moleküle Chlorwasserstoff. Ebenso erklärt sich auf einfache Weise, daß ein Raumteil = Molekül = zwei Atome Sauerstoffgas und zwei Raumteile = zwei Moleküle = vier Atome Wasserstoffgas zwei Raumteile = zwei Moleküle Wasser H_2O geben, und daß ein Raumteil = Molekül = zwei Atome Stickstoff zusammen mit drei Raumteilen = drei Molekülen = sechs Atomen Wasserstoff zu zwei Molekülen (Raumteilen) Ammoniak (NH_3) werden.

Aber lange Zeit verstrich, ehe Avogadros Gedanken durchdrangen. Erst die mächtige Entwicklung der organischen Chemie um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, durch die eine große Anzahl bei gewöhnlicher oder leicht erreichbarer Temperatur gasförmiger Körper bekannt wurde, brachte die klare Erkenntnis des Nutzens von Avogadros Gesetz. Mit Hilfe dieses Gesetzes ließen sich die Dichten all dieser Gase berechnen, wenn ihre Zusammensetzung bekannt war und über ihre Konstitution ein bestimmter Anhalt gegeben war. Der Erfolg war unzweifelhaft und Avogadros Gesetz ist seitdem grundlegend für die Chemie.

Aber es blieben noch einige Schwierigkeiten. So ergab sich die Gasdichte des Salmiaks zu nur 1,01, wenig über die Hälfte des nach der Formel NH_4Cl berechneten Wertes 1,84. Der Salmiak ist eine Verbindung von Ammoniak und Chlorwasserstoff nach gleichen Volumen, und muß daher die Formel NH_4Cl oder ein Multiplum davon besitzen. Solche „abnormen“ Gasdichten zeigten auch die Verbindungen NH_4CN , PH_4Br , PH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4SH , PCl_5 und $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$. Cannizzaro¹⁾ fand schon

¹⁾ S. Cannizzaro, Ostwalds Klassiker d. exact. Wissensch. No. 30.

1857 die richtige Erklärung für diese Abweichungen. Damals hatte St. Claire Deville eine höchst bemerkenswerte Untersuchung über die Dissoziation verschiedener Verbindungen bei hoher Temperatur veröffentlicht. Es schien daher eine natürliche Annahme, daß diese abnormen Verbindungen bei den immerhin ziemlich hohen Temperaturen, bei denen ihre Gasdichte bestimmt worden war, schon zum Teil zerfallen sind, NH_4Cl z. B. in NH_3 und HCl

Diese Annahme wurde als richtig erwiesen durch Versuche die v. Pebal und v. Than anstellten. v. Pebal¹⁾ setzte ein enges Glasrohr r mit

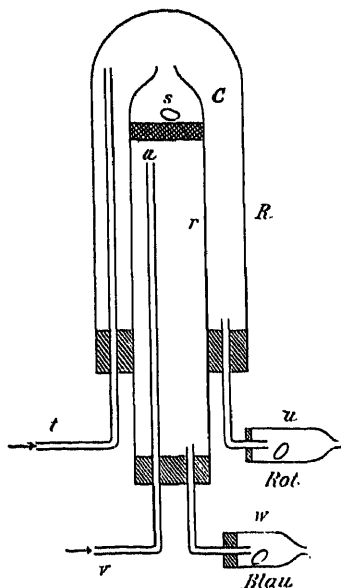


Fig. 15. Dissoziation des Salmiaks nach v. Pebal.

Hilfe eines Korkes in die Achse eines weiten Glasrohres R . In r saß bei a ein Asbestdiafragma und darauf lag ein Salmiakstück s . Ein enges Glasrohr t führte an das obere Ende von R , oberhalb der Mündung von r , und unterhalb a endete ein anderes enges Glasrohr v . R wurde bei a erhitzt, während durch t und v Luft eingeblasen wurde. Diese Luftströme nahmen das Gas von der Ober- und Unterseite von a mit und führten es in Glasröhren u und w , in denen Stückchen Lakmuspapier lagen. Nun diffundiert Ammoniak, NH_3 , schneller als Chlorwasserstoff, HCl . Wenn das Salmiakstück s Dampf entwickelt, der zum Teil in NH_3 und HCl zerfallen ist, so ist zu erwarten, daß NH_3 in größerer Menge durch das Diafragma bei a geht, und der Gasstrom, der durch w geblasen wird, alkalisch

¹⁾ v. Pebal, Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, 199, 1862.

reagiert und das Lakmuspapier blau färbt. Das zeigte auch die Beobachtung, und ebenso, daß das über s zurückbleibende Gas einen Mangel an NH_3 oder einen Überschuß an HCl aufwies, denn es färbte das Lakmuspapier in u rot. Diese Beobachtungen waren nicht anders zu erklären, als daß der Salmiakdampf teilweise in NH_3 und HCl zerfallen war.

Jedoch die Gegner dieser Erklärung, unter denen wir merkwürdigerweise die französischen Dissoziations-Forscher finden, gaben ihren Widerstand noch nicht auf. Sie sagten, der Asbestpfropfen a reagierte möglicherweise chemisch mit dem Salmiakdampf. Um diesem Einwurf zu begegnen, vertauschte v. Than¹⁾ das Asbest-Diafragma mit einem Diafragma aus Salmiak. Das Resultat war unverändert.

In dieselbe Zeit fallen noch viele andere Untersuchungen, die mit dieser Frage in Zusammenhang stehen, und die alle die Idee der Dissoziation stützten. Besonders interessant sind die Gasdichte-Bestimmungen über große Temperaturintervalle, die die Zunahme der Dissoziation mit der Temperatur kennen lehrten. So fand Würtz²⁾ folgende Werte für die Verbindung $C_6H_{11}Br$, die aus Amylen C_5H_{10} und Bromwasserstoff HBr entsteht und bei hoher Temperatur fast vollständig in ihre Komponenten zerfällt. (Dichte der Luft = 1).

Temp.: 155 163 172 185 210 225 237 248 268 295 310 319 360° C.
Dichte: 5,27 5,23 5,17 5,13 4,26 4,19 3,83 3,30 3,10 3,19 3,08 2,88 2,61

Die Formel $C_6H_{11}Br$ entspricht der Dichte 5,24 und die vollkommen dissoziierte Mischung der Dichte 2,62. Aus den Zahlen können wir daher schließen, daß bei 155° C die Moleküle des Amylenhydrobromides noch vollkommen intakt sind, und daß die Dissoziation dieser Verbindung mit steigender Temperatur zunimmt, bis sie bei etwa 360° C vollständig wird.

Analoge Beispiele haben die neueren Untersuchungen über Gasdichten in großer Zahl zu Tage gefördert.

Wir schließen daraus, daß das Avogadrosche Gesetz zu lauter richtigen Schlüssen geführt hat. Es war eins der wichtigsten Gesetze in der Physik und Chemie der Materie, schon ehe van't Hoff sein Geltungsbereich auch auf die gelösten Substanzen ausdehnte, und ist jetzt vielleicht das aller umfassendste.

Der analytische Ausdruck des Avogadroschen Gesetzes ist derselbe wie der des vereinigten Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes, nämlich:

$$p v = RT.$$

p , v und T haben dieselbe Bedeutung wie vorher, R dagegen ist jetzt eine

¹⁾ v. Than, Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, 188, 1864.

²⁾ Würtz, ebenda, 135, 314, 1865.

universelle Natur-Konstante, vorausgesetzt, daß wir die Rechnung auf eine Gasmenge beziehen, die genau das Molekulargewicht in Gramm enthält. Diese Menge hat man ein Gramm-Molekül oder neuerdings einfach ein Mol genannt. Das Mol des Sauerstoffs, mit dem Molekulargewicht $O_2 = 32$, ist 32 g, und nimmt bei $0^\circ C$ und einem Druck von 760 mm Quecksilber einen Raum von 22,41 lit. ein, das des Ammoniaks, mit dem Molekulargewicht $H_3N = 17$, ist 17 g usw. Wenn wir p in mm Quecksilber ausdrücken, wie es für den Barometerdruck gebräuchlich ist und v in Litern, so wird R gleich 62,37; wenn wir das c-g-s-System benutzen, p in Dynen per cm^2 und v in cm^3 ausdrücken, so hat R den Wert $83,16 \cdot 10^6$. $p v$ hat offenbar die Dimension Dyne \times cm, d. h. die Dimension des Ergs; ein Erg ist $\frac{1}{418 \cdot 10^5}$ Kalorien, wir können daher auch sagen, daß

$$p v = 83,16 \cdot 10^6 T \text{Erg} = 1,99 T \text{ Kalorien.}$$

Diese drei Gesetze der Gase können leicht aus einer einfachen Vorstellung über den gasförmigen Zustand hergeleitet werden. Danach ver-

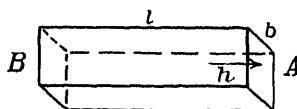


Fig. 16.

halten sich die Moleküle wie vollkommen elastische harte Kügelchen, die sich mit großer Geschwindigkeit bewegen. Die Folgerungen dieser Anschauungen entwickelt die sogenannte „kinetische Gastheorie“ in wunderbarer Vollkommenheit. Diese Theorie wurde 1738 von Daniel Bernoulli begründet, 1845 von Waterston¹⁾ auf eine hohe Stufe ausgebildet, dessen Arbeiten aber unbeachtet blieben, und 1857 von neuem von Clausius. Später wurden die wichtigsten Verbesserungen von Maxwell und Boltzmann angebracht.

Der Impuls einer elastischen Kugel, als die das Molekül gedacht ist, mit der Geschwindigkeit u gegen eine feste Wand ist $2mu$, wenn m die Masse des bewegten Moleküls ist. Wir denken uns nun ein Mol = M Gramm eines Gases, das n solche Moleküle enthält, eingeschlossen in ein rechtwinkliges Gefäß von der Länge l , der Breite b und der Höhe h . Wir können annehmen, daß ein Drittel, d. i. $\frac{n}{3}$, der Moleküle sich auf Bahnen parallel zur Längsrichtung des Gefäßes bewegen. Diese Moleküle prallen gegen die Endfläche A (vgl. Fig. 16), werden zurückgeschleudert

¹⁾ Waterston, Phil. Transactions, A. 183, 1—79, 1892.

bis sie die andere Endfläche B erreichen, kehren wieder zu A zurück und so fort.

Wenn sich ein Molekül mit der Geschwindigkeit u bewegt, so wird zwischen zwei Stößen gegen A jedesmal die Zeit $\frac{2l}{u}$ vergehen. In der Zeiteinheit, als welche wir die Sekunde gebrauchen wollen, stößt es demnach $\frac{u}{2l}$ mal gegen A. Der Druck, der durch einen elastischen Stoß erzeugt wird, ist $2mu$, wie die theoretische Mechanik lehrt. Ein einzelnes Molekül, das sich parallel zu l bewegt, übt daher einen Druck von $2m u \cdot \frac{u}{2l}$ auf die Wand A aus, $\frac{n}{3}$ Moleküle einen Druck gleich $\frac{n}{3} \cdot 2m u \cdot \frac{u}{2l}$. Die Endfläche A hat eine Flächengröße $b \cdot h$ cm², der Druck, p , auf den Quadratzentimeter von A ist daher $p = \frac{n}{3} 2m u \cdot \frac{u}{2l} \cdot \frac{1}{bh} = \frac{1}{3} \cdot \frac{nm u^2}{b l h}$. Das Volumen v des Gefäßes, das das Gas enthält, ist $v = blh$ und $n \cdot m$ die gesamte Masse des eingeschlossenen Gases, die gleich einem Mol angenommen ist, also $nm = M$. Folglich, wenn der Druck mit p bezeichnet wird, haben wir die Formel-

$$pv = \frac{1}{3} M u^2$$

Nun wissen wir, daß nach dem Avogadro'schen Gesetze $pv = RT$, wo R 83,16 · 10⁶ Dynen p. cm². Folglich haben wir

$$\frac{1}{3} M u^2 = 83,16 \cdot 10^6 T \text{ Erg}$$

$$u = \frac{\sqrt{249,5 \cdot 10^6 \cdot T}}{\sqrt{M}} \text{ cm.}$$

Mit dieser Formel können wir die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases berechnen. Bei 0° C, d. i. $T = 273$, finden wir für:

Gas	M	u	Gas	M	u
Wasserstoff, H ₂	2,016	1837 m/S.	Schwefelwasserstoff H ₂ S	34,08	447 m/S.
Atmosph. Luft	(28,9)	485 „	Kohlensäure, CO ₂	44	394 „
Sauerstoff, O ₂	32	461 „	Sumpfgas, CH ₄	16,03	651 „
Stickstoff, N ₂	28	492 „	Äthylen, C ₂ H ₄	28,03	493 „
Argon, Ar	38	424 „	Äthylalkohol, C ₂ H ₆ O	46,05	385 „
Wasserdampf, H ₂ O	18,02	615 „	Äthyläther, C ₄ H ₁₀ O	74,1	304 „

Wenn wir ein Gas in ein Gefäß V (Fig. 17) bringen, in dessen eine Wand ein kleines Loch gebohrt ist, und außerhalb dieser Wand bei P ein Vakuum erzeugen, so werden die Gasmoleküle durch das Loch O hinausfliegen.

Die Anzahl der Gasmoleküle, die in einer Sekunde hinausfliegen, ist ihrer Geschwindigkeit proportional, d. h. bei gegebener Temperatur und bei gleicher Molekühlzahl in V (gleichem Druck) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht oder der Dichte, d , des Gases. Folglich ist die Ausflußzeit, während der Druck von H auf h sinkt, dieser Wurzel proportional — vgl. folgende Tabelle von Graham (1846).

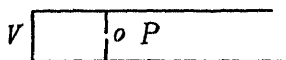


Fig. 17.

Gas	\sqrt{d}	Ausflußzeit	Gas	\sqrt{d}	Ausflußzeit
H ₂	0,263	0,276	Luft	1	1
CH ₄	0,745	0,753	O ₂	1,051	1,053
C ₂ H ₄	0,985	0,987	CO ₂	1,237	1,203
N ₂	0,986	0,986			

Auch für die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases in einen gasgefüllten Raum gilt dasselbe Gesetz, wie Bunsen festgestellt hat.

Aus dem Ausdruck für u ist ersichtlich, daß die Moleküle bei höherer Temperatur größere Geschwindigkeit haben. Angenommen, wir hätten in einem Gefäß von unveränderlichem Volumen ein Mol eines einatomigen Gases eingeschlossen, d. h. eines Gases, dessen Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen, wie z. B. Quecksilber. Wenn dem Gas dann eine Wärmemenge zugeführt wird, so verwandelt sie sich vollständig in die kinetische Energie der Gasmoleküle. Wenn die Moleküle des Gases aus zwei oder mehr Atomen bestehen, so kann ein Teil der zugeführten Energie dazu verwendet werden, den Abstand der Atome voneinander entgegen ihrer Anziehung zu vergrößern, oder ihre Umdrehungsgeschwindigkeit um ihr Gravitationszentrum zu vermehren. Wir wollen vorderhand unsere Aufmerksamkeit auf einatomige Moleküle beschränken. Die Energie, die zugeführt werden muß, um 1 g einer Substanz bei konstantem Volumen um 1° zu erwärmen, heißt spezifische Wärme bei konstantem Volumen und wird gewöhnlich durch das Symbol c_v dargestellt. Die Erwärmung eines Mols eines einatomigen Gases von 0° C auf die Temperatur t verbraucht die Energie $Mc_v t$ und vermehrt die Geschwindigkeit der Moleküle von u_0 (bei 0°) auf u_t , mit einer entsprechenden Vermehrung der kinetischen Energie um $\frac{1}{2} M (u_t^2 - u_0^2)$. Wir haben also:

$$Mc_v t = \frac{1}{2} M (u_t^2 - u_0^2).$$

Wenn wir andererseits dasselbe Gas bei konstantem Druck erwärmen, so erhalten nicht nur, genau wie im vorhergehenden Falle, die Moleküle

eine erhöhte kinetische Energie, sondern es wächst auch gleichzeitig das Volumen von v_0 auf $v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$. Die Arbeit, die dadurch geleistet wird, daß der Druck des umgebenden Mediums überwunden wird, ist gleich dem Produkt aus diesem Drucke und dem Zuwachs an Volumen $v_t - v_0 = v_0 \frac{t}{273}$. Da wir mit einem Mol arbeiten, erhalten wir (vgl. S. 122):

$$pv_0 = \frac{1}{3} Mu_0^2; \quad pv_t = \frac{1}{3} Mu_t^2,$$

und folglich ist die geleistete Arbeit

$$p(v_t - v_0) = \frac{1}{3} M(u_t^2 - u_0^2) = \frac{2}{3} Mc_v t.$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Druck wird mit c_p bezeichnet, die gesamte zugeführte Energie E ist also $Mc_p t$, andererseits ist sie gleich dem Zuwachs an kinetischer Energie plus die geleistete Arbeit $p(v_t - v_0)$. Daher haben wir:

$$Mc_p t = Mc_v t + \frac{2}{3} Mc_v t = 1,67 Mc_v t,$$

und:

$$c_p = 1,67 c_v.$$

Diese Beziehung ist durch Versuche bestätigt worden, die Kundt mit Quecksilberdampf angestellt hat, von dem schon vorher mit Hilfe des Avogadroschen Gesetzes und chemischer Analogien gefunden war, daß er aus einatomigen Molekülen besteht. Dies ist eine der überraschendsten Schlußfolgerungen, die sich aus der kinetischen Gastheorie haben ableiten lassen. Später fand man bei den seltenen Gasen der Atmosphäre, die alle in die Gruppe 0 des Mendeljeffschen Schemas gehören, den Wert $c_p : c_v$ gleichfalls zu 1,67. Daher nimmt man alle diese Gase als einatomig an, so daß ihr Atomgewicht mit ihrem Molekulargewicht zusammenfällt. Das Molekulargewicht dieser Gase ließ sich aus ihrer Dichte ableiten, unter Benutzung von Avogadros Gesetz, aber um ihr Atomgewicht zu bestimmen, gab es, bei ihrer Unfähigkeit Verbindungen einzugehen, keinen anderen Weg, als die Bestimmung des Verhältnisses $c_p : c_v$.

Bei allen anderen Gasen, außer den einatomigen, ist der Quotient $c_p : c_v$ kleiner als 1,67, und im allgemeinen nähert sich dieses Verhältnis der Einheit um so mehr, je mehr Atome das Molekül enthält.

Die äußere Arbeit, die geleistet wird, wenn ein Mol bei konstantem Drucke um t° erwärmt wird, ist:

$$p(v_t - v_0) = Rt = 1,99 t \text{ cal} = M(c_p - c_v) t.$$

Wenn wir also das Verhältnis $c_p : c_v = k$ setzen, so haben wir:

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} = k - 1 \text{ und } M(c_p - c_v) = 1,99 \text{ cal, daher}$$

$$1,99 \text{ cal} = M(c_p - c_v) = Mc_v(k - 1) = Mc_p \frac{k - 1}{k}.$$

Nun besteht die Energie, die einem Gas bei der Erwärmung um 1°C zugeführt werden muß, aus zwei Teilen, nämlich dem Zuwachs an kinetischer Energie der gradlinigen Molekülbewegung und dem Zuwachs der sogenannten inneren Energie des Moleküls — vermehrte Umdrehungsgeschwindigkeit der Atome um das molekulare Zentrum und Arbeit, die verbraucht wird, um die Atome voneinander zu trennen. Diese innere Energie sei U . Ihr Zuwachs zwischen den Temperaturen t und t_0 sei $U_t - U_0$.

Wir haben gesehen, daß nach dem Avogadroschen Gesetz für alle Gase gilt:

$$\frac{1}{2} M u_t^2 = \frac{3}{2} \cdot 1,99 \cdot T \text{ Kalorien.}$$

(Auch das Avogadrosche Gesetz kann aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet werden, wie Maxwell und Boltzmann gezeigt haben, aber die Ableitung ist zu schwierig, als daß wir sie hier wiedergeben könnten¹⁾). Dieses Gesetz besagt also laut Formel, daß die kinetische Energie der gradlinigen Bewegung der Moleküle eines Mols bei der absoluten Temperatur T dieselbe für alle Gase und gleich $\frac{3}{2} \cdot 1,99 T = 2,985 T$ ist. Ebenso

ist die äußere Arbeit, die bei der Erwärmung eines Gases um t° bei konstanten Druck geleistet wird, dieselbe für alle Gase und gleich $1,99 t \text{ cal}$. Bei einem einatomigen Gas ist die zugeführte Energie, die ein Mol bei konstanten Druck um t° erwärmt, gegeben durch

$$Mc_p t = (1,99 t + 2,985 t) \text{ cal.}$$

Bei einem anderen Gas haben wir:

$$Mc_p t = 1,99 t + 2,985 t + U_t - U_0.$$

$$1,99 \frac{k}{k-1} t = 1,99 t + \frac{3}{2} \cdot 1,99 t + U_t - U_0.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich $U_t - U_0$ leicht finden, wenn wir k kennen. Bei den zweiatomigen Gasen N_2 , O_2 , H_2 , CO , NO , HCl , HBr und HJ ist

¹⁾ Die einfachste Darstellung dieser Ableitung für ein einatomiges Gas ist von M. Planck in „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“, 1906, S. 140, gegeben.

k nahezu 1,4, folglich $\frac{k}{k-1} = 1,4:0,4 = 3,5$. Bei diesen Gasen ist also

$$U_t - U_0 = 1,99 \text{ t cal}$$

oder der Zuwachs der inneren Energie der Moleküle ist der äußeren Arbeit genau gleich.

Bei den Gasen Cl_2 , Br_2 , J_2 , ClJ und BrJ ist k etwa 1,31, folglich $\frac{k}{k-1} = 4,23$, $U_t - U_0 = 1,73 \cdot 1,99 \text{ t}$. Bei Ammoniak und Sumpfgas ist $k = 1,30$ und $\frac{k}{k-1} = 4,33$, $U = 1,83 \cdot 1,99 \text{ t}$. Bei Äthyläther ist k nur 1,03 und wir finden $U_t - U_0 = 32 \cdot 1,99 \text{ t}$.

Wie ersichtlich ist die innere Arbeit bei verschiedenen Gasen sehr verschieden und wächst von 0 bei den einatomigen Gasen zu hohen Werten, bis zum 32-fachen der äußeren Arbeit, bei Gasen von so komplizierter Struktur, wie Äthyläther.

Bisher haben wir vorausgesetzt, daß sich alle Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen. Angenommen, das sei im Anfang der Fall, so werden die Moleküle gegen einander stoßen, durch den Zusammenstoß wird sich ihre Geschwindigkeit gemäß den Gesetzen der Mechanik ändern, und schließlich werden alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sein. Aber das Mittel der Quadrate aller Geschwindigkeiten wird das gleiche bleiben wie das Quadrat der oben berechneten Geschwindigkeit. Maxwell hat die Verteilung der verschiedenen Geschwindigkeiten berechnet. Wenn eine Geschwindigkeit x ist, bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit als Einheit, dann ist die Anzahl Moleküle, die die Geschwindigkeit x besitzen, proportional mit

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}$$

Diese Zahl ist in Fig. 18 graphisch dargestellt. Die Kurve lehrt uns, daß Geschwindigkeiten nahe der mittleren die häufigsten sind und daß sehr niedrige oder sehr hohe Geschwindigkeiten ziemlich selten sind.

Die Moleküle bewegen sich mit diesen verschiedenen Geschwindigkeiten und würden nie gegeneinander stoßen, wenn sie keine räumliche Ausdehnung hätten. Je größer die Querschnitte der Moleküle sind, desto häufiger finden Zusammenstöße zwischen ihnen statt, und desto kürzer wird der durchschnittliche Weg eines Moleküls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen. Nun gibt es drei Erscheinungen, die von der Länge des freien Weges abhängen, den ein Molekül zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen durchläuft: das sind die Diffusion der Gase in einander, die Zähigkeit der Gase und die Wärmeleitung in Gasen.

Wenn die Moleküle bei ihrer Bewegung nicht aufeinander stießen, so würden sie mit der molekularen Geschwindigkeit diffundieren. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff an dem einen Ende einer 400 m langen Röhre entwickelt würde, müßte sein Geruch nach einer Sekunde am anderen Ende der Röhre zu spüren sein. Die Erfahrung zeigt, daß dies durchaus nicht der Fall ist, und wenn der Schwefelwasserstoff nicht durch einen Gasstrom vom einen Ende zum anderen geführt wird, so wird es viele Jahre dauern, ehe er 400 Meter vom Entstehungsorte entfernt zu riechen ist. Das beruht auf den Kollisionen der H_2S -Moleküle mit den Luftmolekülen und die Zeit, nach deren Verlauf der 400 m entfernte Punkt erreicht wird, wird um so länger sein, je größer die Zahl auftretender Luftmoleküle ist.

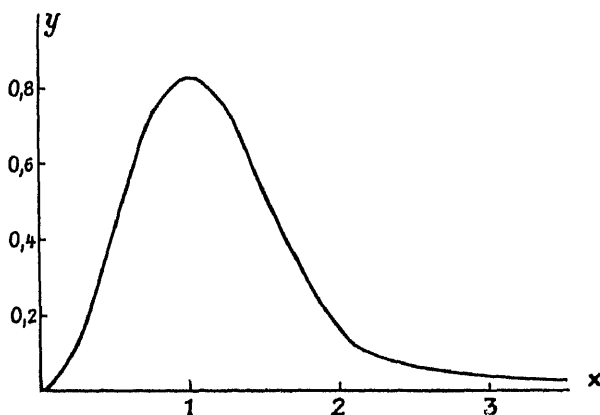


Fig. 18. Geschwindigkeits-Verteilung nach Maxwell.

Wenn ein Gasstrom durch ein enges Rohr geblasen wird, so wird, infolge der Reibung am Rohr, die äußerste Schicht der Gasmoleküle an der Rohrwandung in Ruhe bleiben, und die Geschwindigkeit der Gasbewegung wird gegen die Achse hin zunehmen. Aus den äußeren, langsam bewegten Schichten diffundieren Moleküle in den mittleren, rasch bewegten Teil der Gasmasse und verzögern seine Bewegung. Diese Erscheinung nennt man innere Reibung oder Viskosität (Zähigkeit). Ihre Messung gibt einen Anhalt, die Länge des mittleren freien Weges der Moleküle abzuschätzen und folglich einen Begriff von ihrem Querschnitt zu erhalten.

Die dritte Methode, diese Größen zu messen, besteht in der Bestimmung der Wärmeleitung in Gasen. Wir denken uns eine Gasmasse in einem vertikalen Rohr, die am oberen Ende erhitzt wird. Dann erhalten die Moleküle am oberen Ende eine höhere Geschwindigkeit, als die unteren besitzen. Die Diffusion treibt diese schnelleren Moleküle in die tieferen Schichten und Zusammenstöße übertragen die erhöhte Geschwindig-

keit auf die Moleküle dieser Schichten, so daß die Wärme durch das Rohr von oben nach unten gewissermaßen diffundiert. Diese Diffusion der Wärme hängt offenbar von der mittleren freien Weglänge der Moleküle ab, und daher ist es möglich, den Querschnitt der Moleküle sowohl durch Versuche über Wärmeleitung zu bestimmen, wie durch Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit oder der inneren Reibung.

Der Weg, der befolgt worden ist, war der, aus der inneren Reibung den Querschnitt der Moleküle zu bestimmen, und daraus die Diffusions- und Wärmeleitungs-Koeffizienten der verschiedenen Gase zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist in den meisten Fällen sehr gut und gibt diesen theoretischen Überlegungen einen hohen Grad der Wahrscheinlichkeit. Dieser Gegenstand ist in dem Lehrbuch von O. E. Meyer¹⁾ vorzüglich behandelt, auf das ich daher hier verweisen möchte.

Es erscheint auf den ersten Blick als selbstverständlich, daß die innere Reibung eines Gases mit der Dichte zunehmen muß. Aber nach unserer Anschauung ist die innere Reibung der Anzahl diffundierender Moleküle in einem gegebenen Volumen proportional, d. h. der Dichte, und ferner der mittleren freien Weglänge der Moleküle, die der Dichte umgekehrt proportional ist. Also muß nach der kinetischen Gastheorie die Zähigkeit eines Gases unabhängig von seiner Dichte, d. i. von seinem Druck, sein. Diese Folgerung, zu der zuerst Maxwell gelangte, ist ebenfalls durch experimentelle Untersuchungen bestätigt worden, die er selbst, O. E. Meyer und andere ausgeführt haben. Bei sehr niedrigem Druck gilt das Maxwellsche Gesetz nicht mehr, wie nach der Art der Ableitung auch erklärlich ist. Eine andere Folgerung der Theorie ist, daß die Zähigkeit der Gase mit der Temperatur wachsen muß, entsprechend der erhöhten Geschwindigkeit der Moleküle; diese Folgerung, die besagt, daß sich die Gase entgegengesetzt wie Flüssigkeiten verhalten, ist auch in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung befunden.

Die innere Reibung ist ziemlich leicht zu bestimmen, indem man einen Gasstrom unter bestimmtem Druck durch ein enges Rohr bläst. Aus der inneren Reibung kann die freie Weglänge der Moleküle und die Summe der Molekular-Querschnitte in einer gegebenen Gasmenge bestimmt werden. Folgende Tabelle gibt einige Bestimmungen der inneren Reibung η in Millionstel absoluter Einheiten, ferner unter l den freien molekularen Weg in 10^{-7} cm, unter Q den gesamten Querschnitt in cm^2 und

¹⁾ O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. 2. Aufl. 1899. Die Tabelle der S. 129 befindet sich auf S. 300 der 2. Auflage.

unter V das relative Volumen der in 1 cm³ Gas bei 0° C und 760 mm Druck enthaltenen Moleküle. Die Versuche sind von Graham, die Tabelle von O. E. Meyer.

	η	l	Q	$V \cdot 10^{-6}$
Wasserstoff	84	17,8	9900	0,98
Sumpfgas	106	8,0	22200	3,31
Ammoniak	98	7,1	24900	3,93
Kohlenoxyd	167	9,5	18700	2,56
Äthylen	99	4,2	42500	8,76
Stickstoff	167	9,5	18600	2,54
Stickoxyd	168	9,4	19200	2,66
Sauerstoff	191	10,2	17400	2,30
Schwefelwasserstoff	118	6,0	29300	5,01
Chlorwasserstoff	141	7,1	25100	3,98
Kohlensäure	145	6,0	27000	4,44
Stickoxydul	144	6,5	27100	4,46
Methyläther	92	4,1	43500	9,07
Methylchlorid	105	4,4	40100	8,03
Cyan	97	4,0	43900	9,20
Schwefeldioxyd	125	4,7	37900	7,36
Äthylchlorid	95	3,6	49300	10,95
Chlor	28	4,6	38800	7,64
Wasserdampf (15°)	97	7,1	24900	3,93

Wenn wir die Moleküle kugelförmig annehmen, so ist ihr relatives Volumen der Potenz $\frac{3}{2}$ ihrer Oberfläche proportional. Das gilt für ein einzelnes Molekül, da aber 1 cm³ Gas von 0° C und 76 cm Druck dieselbe Anzahl Moleküle enthält, unabhängig von der Natur des Gases, so ist die Oberfläche eines Moleküls der Querschnittssumme aller Moleküle proportional. Daher gibt die letzte Kolonne V der Tabelle, deren Zahlen aus den Q durch Potenzierung um $\frac{3}{2}$ erhalten sind, das relative Volumen der Moleküle, unter der Voraussetzung, daß sie Kugelform haben. Die dritte Wurzel der Zahlen V gibt die relative Größe des Molekül-Durchmessers und derselben Voraussetzung.

Der mittlere freie Weg ändert sich nicht viel, er schwankt zwischen 3,6 Zehnmillionstel Zentimeter bei Äthylchlorid und 17,8 bei Wasserstoff. Noch größer ist er bei einigen einatomigen Gasen, nämlich 24 bei Helium und 34 bei Quecksilber, in denselben Einheiten. Wenn wir die Geschwindigkeit des Moleküls durch den mittleren freien Weg dividieren, erhalten

wir die Anzahl Zusammenstöße in einer Sekunde. Diese Zahl schwankt bei den Gasen der Tabelle zwischen $4,2 \cdot 10^9$ bei Sauerstoff und $9,5 \cdot 10^9$ bei Wasserstoff.

Die Summe der Querschnitte der Moleküle in 1 cm^3 bei 0°C und 760 mm erscheint sehr groß. Sie beträgt nahezu ein Quadratmeter bei Wasserstoff, 2–3 Quadratmeter bei den meisten anderen Gasen von einfacher Zusammensetzung, Chlor zeigt einen Wert von nahezu 4 Quadratmeter, bei den am meisten komplexen unter den untersuchten Gasen werden fast 5 Quadratmeter erreicht.

Bis hierhin sind die Schlußfolgerungen recht sicher begründet, aber wenn wir weiter gehen wollen, und die wahren Volume und Durchmesser der Moleküle ausrechnen wollen, so müssen wir noch einige Hypothesen einführen. Loschmidt und Lothar Meyer nahmen an, daß das wahre Volumen der sämtlichen Moleküle eines Gases gleich dem Volumen v ist, das dieses Gas nach seiner Kondensation im flüssigen Zustand einnimmt. Diese Hypothese gibt offenbar einen zu hohen Wert für das wahre Volumen der Moleküle, denn es muß auch in der Flüssigkeit Zwischenräume zwischen den Molekülen geben. Die Volume sowohl wie die Durchmesser der Moleküle, die auf Grund dieser Hypothese errechnet werden, fallen also zu groß aus.

Eine andere Methode besteht in der Beobachtung der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz. Van der Waals hat eine physikalische Deutung für die Abweichungen von diesem Gesetz gegeben und stellte es durch die erweiterte Formel dar:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = RT.$$

Hier ist b das Vierfache des wahren Volums der Moleküle, a ist ein Maß der gegenseitigen Anziehung der Moleküle. b wird bestimmt, indem die Beziehung zwischen Volumen und Druck eines Gases gemessen wird, und daraus folgt das wahre molekulare Volumen.

Es gibt eine dritte Methode, die noch niedrigere Werte für das Volumen der Moleküle liefert, das ist die Bestimmung der Dielektrizitäts-Konstante oder des Brechungsindex der Substanzen. Das wahre Volumen w der Moleküle und die Dielektrizitäts-Konstante K eines Gases sind durch folgende Formel von Mossotti verbunden:

$$w = \frac{K - 1}{K + 2}$$

Nach einem von Maxwell abgeleiteten Gesetze ist $K = n^2$, wo n der Brechungsindex des Gases ist. In den Fällen, in denen dieses Ge-

setz erfüllt ist, braucht man also K nicht zu kennen, wenn nur n bestimmt ist.

Wir geben eine Tabelle der verschiedenen Werte für den Durchmesser in 10^{-8} cm, wie sie nach den verschiedenen Methoden berechnet sind.

	aus K	aus n	aus b	aus v
Kohlensäure	1,8	—	6,3	16,2
Wasserstoff	1,4	—	4,0	30,6
Kohlenoxyd	1,9	—	—	—
Stickoxydul	1,8	—	—	17,1
Äthylen	2,1	—	—	17,0
Sumpfgas	2,3	—	—	18,1
Schwefeldioxyd	6,9?	1,7	—	12,1
Ammoniak	—	1,6	—	—
Wasserdampf	—	0,9	—	—
Stickstoff	—	1,7	—	—
Stickoxyd	—	1,6	—	—
Sauerstoff	—	1,6	—	—
Schwefelwasserstoff	—	2,2	—	—
Chlorwasserstoff	—	1,8	—	—
Cyan	—	1,9	—	—
Chlor	—	1,9	—	—

Mit Hilfe dieser wahrscheinlichen Werte der Molekül-Durchmesser ist es leicht die Anzahl N der bei 0°C und 76 cm Druck in einem cm^3 Gas enthaltenen Moleküle zu berechnen. Wir haben dazu nur den Gesamt-Querschnitt Q durch $0,25 \pi d^2$ zu dividieren, wo d der Durchmesser eines Moleküls ist. Wir finden so folgende Werte für N.

	CO_2	H_2	CO	N_2O	C_2H_4	CH_4	SO_2	NE_3	O_2	N_2
aus K	1,1	0,64	0,16	1,06	1,2	0,55	—	—	—	$\cdot 10^{20}$
„ n	—	—	—	—	—	—	1,7	1,2	0,87	$0,84 \cdot 10^{20}$
„ b	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—	—	$\cdot 10^{20}$
„ v	0,013	0,00107	—	0,011	0,019	0,0088	0,038	—	—	$\cdot 10^{21}$

Der Mittelwert der Bestimmungen aus K und n ist $N = 0,98 \cdot 10^{20}$, oder in runder Zahl $100 \cdot 10^{18}$, derer aus b $8,5 \cdot 10^{18}$ und derer aus v $1,5 \cdot 10^{18}$. Nach van der Waals ist das wahre Volumen etwa der vierte Teil des Flüssigkeitsvolumen v. Danach wären die untersten Zahlen etwa 16mal zu niedrig und würden korrigiert im Mittel etwa $N = 24 \cdot 10^{18}$ ergeben.

Andrerseits ist die Beziehung zwischen der Dielektrizitäts-Konstante E und dem Volumen der Moleküle von Mossotti unter der Annahme ent-

wickelt, daß die Moleküle durchaus vollkommene Leiter sind. Das mag nun vielleicht für die Atome im Molekül gelten, aber nicht für das Molekül selbst, denn infolge der raschen Umdrehung der Atome um ihr Gravitationszentrum stoßen sie die durchfliegenden fremden Moleküle innerhalb einer Fläche zurück, die viel größer als der Querschnitt der Atome ist, und diese Fläche muß als der Querschnitt des Moleküls betrachtet werden. Daher dürften die Werte von N , die aus Mossottis Hypothese abgeleitet sind, zu hoch sein. Ein Wert von etwa $20 \cdot 10^{18}$ erscheint als der wahrscheinlichste.

Eine andere Methode, die Molekülzahl in einem cm^3 Gas bei 0°C und 76 cm Druck zu berechnen, geht von der elektrischen Ladung des Atoms aus. Diese Ladung ist auf Grund verschiedener theoretischer Überlegungen von verschiedenen Autoren berechnet worden, die letzte Bestimmung ihres Wertes rührt von Planck¹⁾ her und hat $4,69 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten als Ladung des Atoms ergeben. Früher haben wir gesehen, daß die Ladung eines Gramms Wasserstoff 96500 Coulomb oder $28950 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten beträgt. Da ein Gramm Wasserstoff bei 0°C und 76 cm Druck 11200 cm^3 füllt, so ist die Gesamtladung der Atome in einem cm^3 Wasserstoff $2,59 \cdot 10^{10}$ elektrostatische Einheiten. Wenn wir diesen Wert durch den Wert der Atomladung, $4,69 \cdot 10^{-10}$ dividieren, erhalten wir die Anzahl der Atome in einem cm^3 Wasserstoff gleich $55 \cdot 10^{18}$. Dieser Wert ist das Doppelte der Anzahl Moleküle, weil ein Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht. Wir gelangen so zu einem Werte $N = 27,5 \cdot 10^{18}$ für die Anzahl der Moleküle in einem cm^3 bei 0°C und 76 cm Druck, der mit dem oben abgeleiteten Werte von N recht gut übereinstimmt. Auf Grund einer ähnlichen Rechnung gibt Sir J. J. Thomson²⁾ einen Wert $N = 36 \cdot 10^{18}$. Er ging von der eigentümlichen Erscheinung aus, daß der Wasserdampf in einem ionisierten Gase sich an den Ionen kondensiert. Indem er die Größe der Tröpfchen aus ihrer Fallgeschwindigkeit berechnete, ermittelte er ihre Zahl mit Hilfe der bekannten ausgefällten Dampfmenge. Da die totale Ladung der Ionen elektrometrisch bestimmt war, konnte er die Ladung jedes Tröpfchens, oder jedes Ions, ermitteln. Diese Ladung wurde als mit der Elementarladung identisch angenommen; sie betrug $3,4 \cdot 10^{-10}$ el.st. Einheiten. Aus ähnlichen Bestimmungen erhielten Townsend, Wilson sowie Millikan und Begeman die wenig abweichenden Werte $3,0 \cdot 10^{-10}$, $3,1 \cdot 10^{-10}$ und $4,06 \cdot 10^{-10}$. Rutherford und Geiger³⁾ haben endlich mit Hilfe einer sinnreichen Methode direkt die Zahl der aus einem gegebenen Radiumpräparat

¹⁾ Planck, Ann. d. Phys. (4), 4, 566, 1901. „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“ 1906. S 162.

²⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. (5), 46, 528, 1898.

³⁾ Rutherford und Geiger, Jahrbuch der Radioaktivität 5, 415, 1908.

abgeschleuderten α -Partikelchen beobachtet und pro Gramm Radium gleich $3,4 \cdot 10^{10}$ in der Sekunde gefunden, und die Ladung eines α -Partikelchens zu $9,3 \cdot 10^{-10}$ bestimmt. Da diese Ladung zwei Elementarladungen gleich kommt, so ist eine solche gleich $4,65 \cdot 10^{-10}$ el.st. Einheiten, eine Zahl, die bis auf 1 Prozent mit der Planckschen, 4,69, übereinstimmt. Rutherford und Geiger geben auch Gründe an, warum die älteren Bestimmungen etwas zu niedrige Werte der Elementarladung gegeben haben. Da die Plancksche Zahl aus relativ genau bestimmten Konstanten, welche in das Stefan-sche und das Wiensche Strahlungsgesetz eingehen, ermittelt ist, dürfte der daraus abgeleitete N-Wert als der wahrscheinlich genaueste anzunehmen sein. Aus der Zahl $N = 27,5 \cdot 10^{18}$ folgt (vgl. S. 129) für den Querschnitt eines Wasserstoffmoleküls der Wert $360 \cdot 10^{-18}$ cm² und für den Durchmesser $2,14 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Zahl stimmt wieder gut mit dem S. 101 berechneten Abstand zwischen den Wasserstoffionen und einer Metallplatte, auf der sie durch Elektrolyse niedergeschlagen sind, überein. Diesen Abstand hatten wir zu etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben und bemerkt, daß er dem Radius des Wasserstoff-Moleküls nahezu gleich ist. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Moleküle in einem Gas von 0° C und 76 cm Druck ist etwa 30mal so groß, er ist $\sqrt[3]{1/N} = 33 \cdot 10^{-8}$ cm.

Es gibt noch viele andere Wege, die Zahl N zu berechnen, die zu Werten führen, welche mit dem zuletzt gegebenen in bezug auf die Größenordnung übereinstimmen, mit denselben aber an Genauigkeit nicht verglichen werden können. Vor allen verdient die älteste Berechnung, von Cauchy 1835, wonach etwa 600 Moleküle in Glas auf eine Natriumwelle kommen, ein Wert, der recht gut mit unseren jetzigen Kenntnissen übereinstimmt, beachtet zu werden. Dieser Rechnung wurden Beobachtungen über die Dispersion des Lichts zugrunde gelegt. Die letzte ähnliche Bestimmung rührt von Erfle her¹⁾. Er fand folgende N-Werte: für Wasserstoff $37,8 \cdot 10^{18}$, für Stickstoff $31 \cdot 10^{18}$, für Wasserdampf $40,6 \cdot 10^{18}$.

Eine genaue Übereinstimmung darf man nicht erwarten. Wir haben die Voraussetzung gemacht, daß der Raum rings um das Molekül, in den keine fremde Materie eindringen kann, eine kugelige Gestalt hat. Das ist wahrscheinlich nur eine rohe Annäherung. O. E. Meyer hat zu zeigen versucht, daß die Moleküle eine flache Gestalt haben, aber seine Beweisführung scheint nicht sehr stark zu sein, wie Ostwald²⁾ erörtert hat.

Die kinetische Gastheorie wurde lange Zeit hindurch sehr hoch geschätzt. Sie gestattet eine einfache Ableitung des Boyleschen Gesetzes,

¹⁾ Erfle, Ann. d. Phys. (4), 23, 594, 1907.

²⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. 2. Aufl. Lpz. 1891. Bd. 1. 215.

und eine Reihe Gesetze und Regelmäßigkeiten, betreffend die spezifische Wärme, innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit, Diffusion und in späterer Zeit die Breite der Spektrallinien (Michelson)¹⁾ sind mit Hilfe dieser Theorie aufgefunden worden. Aber andererseits läßt sich das Avogadrosche Gesetz nur mit Schwierigkeiten daraus ableiten und manche der neueren Entwicklungen in dieser Theorie sind durch einen Mangel an Einfachheit gekennzeichnet. Wir müssen daher sagen, daß die kinetische Gastheorie ein in vielen Fällen schwer zu handhabendes Werkzeug ist. Der Wert einer Theorie als eines Werkzeugs besteht aber in ihrer Anwendbarkeit. Dieser Umstand hat in neuerer Zeit zu einer Unterschätzung dieser Theorie geführt, die ebensowenig berechtigt ist, wie die Überschätzung vor dreißig Jahren.

Im Jahre 1827 hatte der englische Botaniker R. Brown gefunden, daß in einer Flüssigkeit schwebende kleine Partikelchen von der Größenordnung 0,001 mm, mit dem Mikroskop betrachtet, eine eigentümliche zitternde Bewegung zeigen. Diese Bewegung wurde, speziell nach den Arbeiten von Regnaud (1857), C. Wiener (1863), S. Exner (1867), Renard (1874) und Gouy (1888)²⁾, aus deren Versuchen hervorging, daß sie mit der Temperatur und Fluidität der Flüssigkeit und der Kleinheit der Partikelchen zunimmt, mit derjenigen der Moleküle als gleichartig angesehen, und deshalb die Brownsche Molekularbewegung genannt. Nachdem in jüngster Zeit die Lösungen der Kolloide, welche äußerst kleine mit dem Ultramikroskop beobachtbare Partikelchen enthalten, die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, ist auch die Brownsche Bewegung Gegenstand zahlreicher, sowohl theoretischer (besonders von Einstein) als auch experimenteller (besonders von Svedberg) Untersuchungen gewesen. Diese zeigten in solch überzeugender Weise die Analogie mit der Molekularbewegung, daß Ostwald der in den letzten Jahren energisch die kinetische Gastheorie bekämpft hat, die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Theorie zugegeben hat.³⁾ Die auffallendsten Versuche über die Brownsche Bewegung sind von F. Ehrenhaft veröffentlicht worden⁴⁾. Er stellte außerordentlich feinen Silberstaub durch Zerstäubung in einem Lichtbogen dar. Der Durchmesser der Partikelchen war nur etwa 3 Millionstel cm, so daß sie kaum mit dem Ultramikroskop zu sehen waren und lange in der Luft schweben blieben. (Sie sind 366 Millionen mal schwerer als ein Wasserstoffatom). Danach

¹⁾ Michelson, Phil. Mag. (5), 34, 280, 1892.

²⁾ Gouy, Journal de Physique (2), 7, 561, 1888. Die ältere Literatur ist verzeichnet in O. Lehmann, Molekularphysik 1, 264, 1888.

³⁾ In einem Referat über Svedbergs Abhandlung in Nova Acta R. Soc. Scient. Upsaliensis 4, 2, No. 1, 1907, gedruckt in Zeitschr. f. phys. Ch. 64, 508, 1908.

⁴⁾ F. Ehrenhaft, Sitz.-Ber. der Wiener Ak. Abt. 2a Bd. 116, 1139, 1907.

wurden die Bewegungen der Partikelchen unter dem Mikroskop gemessen und gleich $4,6 \cdot 10^{-3}$ cm pr. sek. gefunden. Nach einer Formel von Smoluchowski wurde der Wert $4,8 \cdot 10^{-3}$ cm pr. sek. berechnet. Die Bewegung dieser „Moleküle“ war also von der aus der kinetischen Gastheorie zu folgernden Größenordnung.

Ein anderer sehr interessanter Versuch wurde von Perrin¹⁾ ausgeführt. Emulsionen von Gummigutta von dem spezifischen Gewicht 1,21 wurden zentrifugiert und die Größe der dabei erhaltenen sehr feinen Tröpfchen aus Beobachtungen über ihre Sedimentationsgeschwindigkeit ermittelt. Die Emulsion wurde in einem 0,12 mm tiefen Gefäß unter ein Mikroskop gebracht und nach einigen Stunden die Zahl der Partikelchen im Gesichtsfeld in verschiedenen Tiefen beobachtet. Die Anzahl der Partikelchen nahm mit der Tiefe zu, einmal z. B. im Verhältnis 12:22,6:47:100, was sehr nahe mit der geometrischen Reihe 11,1:23:48:100 übereinstimmt. Perrin vergleicht diese Zunahme, bei welcher die beobachteten Schichten um 0,040 mm voneinander entfernt waren und also eine Zunahme im Verhältnis 1:2 einer Tiefe von 0,038 mm entspricht, mit der exponentiellen Zunahme der Dichte eines Gases, z. B. der Atmosphäre, mit der Tiefe; bei 22° (der Zimmertemperatur) tritt eine solche im Verhältnis 1:2 in eine Tiefe von 5980 m ein. Diese beiden Tiefen 5980 m und 0,038 mm stehen nach der Theorie im Verhältnis der Molekulargewichte. Auf diese Weise konnte Perrin aus dem Gewicht der Partikelchen dasjenige der Luftmoleküle berechnen. Die verschiedenen Messungen geben recht verschiedene Resultate. Aus einem Mittelwert der Versuchsdaten berechnet Perrin, die Anzahl Moleküle in einem Mol gleich $70,5 \cdot 10^{23}$, während nach Rutherford und Geiger sowohl wie nach Planck diese Zahl $22410 \cdot 27,5 \cdot 10^{23} = 61,6 \cdot 10^{23}$ beträgt, eine jedenfalls sehr beachtenswerte Übereinstimmung.

Nachdem die atomistische Auffassung so großen Erfolg in der Auffassung der Materie und der Elektrizität gehabt hat, ist Planck²⁾ noch einen Schritt weiter gegangen und hat eine Theorie der Wärmestrahlung aufgestellt, wonach auch die Energie aus unteilbaren Einheiten besteht, deren Größe jedoch von der Wellenlänge der Strahlung abhängt. Diese Ansicht hat eine bedeutende Stütze in Beobachtungen von Stark³⁾, bei dessen Untersuchung über Kanalstrahlen, erhalten. Aus dem Spektrum dieser Strahlen scheint hervorzugehen, daß sie erst dann Licht (von der untersuchten Wellenlänge) aussandten, wenn sie eine gewisse Geschwindigkeit erreicht hatten, also eine gewisse Energie besaßen. Enthielten sie eine

¹⁾ J. Perrin, Comptes Rendus 146, 967, 1908, 147, 580, 594, 1908.

²⁾ Planck, Vorlesungen S. 148.

³⁾ Stark, Phys. Zeitschr. 8, 918, 1907. 9, 767, 1908.

geringere Energiemenge, so könnten sie dieselbe nicht in Form von Licht von der betr. Wellenlänge ausgeben.

Die kinetische Gastheorie gibt eine einfache Erklärung für einige höchst interessante Beobachtungen, die die Gasatmosphären der Himmelskörper betreffen. Johnstone Stoney hat auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß ein Körper, der sich mit einer Geschwindigkeit von 11,2 km p. sec. aufwärts bewegt, von der Schwerkraft der Erde nicht mehr in ihrer Nähe zurückgehalten werden kann, sondern ins unendliche fliegen würde, wenn man von der anziehenden Wirkung der Sonne absieht. Die entsprechende kritische Geschwindigkeit ist auf dem Monde 2 km p. sec. und auf der Sonne 613 km p. sec. Nun bewegen sich, wie wir gesehen haben, die Wasserstoff-Moleküle bei 0° C mit einer mittleren Geschwindigkeit von 1,828 km p. sec. Auf der Mondoberfläche ist die höchste Temperatur etwa 150° C (im Zentrum des Vollmonds), die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Moleküle wäre dort etwa 2,33 km p. sec., d. h. sie würde den kritischen Wert überschreiten. Daher muß der Wasserstoff von diesem Punkte der Mondoberfläche verschwinden, und da Wasserstoff frisch nachdiffundiert, solange noch welcher vorhanden ist, so hat der Mond, wenn sich je Wasserstoff auf ihm befunden hat, diesen schnell verlieren müssen. Zu ähnlichen Schlüssen kam früher auf einem ähnlichen aber etwas abweichenden Wege Ritter in seinen klassischen Untersuchungen über gasförmige Weltkörper.¹⁾

Dieselbe Überlegung läßt sich auf den Sauerstoff anwenden. Die Geschwindigkeit seiner Moleküle ist etwa den vierten Teil so groß, wie die der Wasserstoffmoleküle, bei 150° C also etwa 0,58 km. Das ist nur 0,29 der kritischen Geschwindigkeit. Aber nach Maxwells Verteilungsgesetz haben etwa 0,03% der Sauerstoff-Moleküle eine höhere Geschwindigkeit als die kritische, und im Laufe der Zeit hätte auch der Sauerstoff von der Oberfläche des Mondes verschwinden müssen. Dasselbe gilt für den Stickstoff und, in etwas geringerem Maße, für das Argon. Es ist daher nicht zu verwundern, daß wir keine Spur von Atmosphäre auf dem Monde finden. (Kohlensäure, die ursprünglich auf dem Mond vorhanden gewesen sein mag, mag im Laufe der Zeiten durch den Verwitterungsprozeß absorbiert worden sein).

Wir können jetzt dieselbe Überlegung auf die Erdatmosphäre anwenden. Wir wissen aber, daß die Temperatur in den höheren atmosphärischen Schichten viel niedriger als an der Erdoberfläche ist, und

¹⁾ Ritter, Wiedemanns Annalen 1878—1882.

dieser Einwand ist Stoneys Ideen entgegengehalten worden. Stoney¹⁾ weist darauf hin, daß die Menge Helium, die die Quellen zu Tage fördern, etwa 3000mal so groß ist als sie sein könnte, wenn das Helium aus der Luft absorbiert wäre. Wenn es nicht aus der Luft ebenso schnell abströmte, wie es ihr zugeführt wird, so müßte es in weit größerer Menge darin enthalten sein, als was wir beobachten (etwa ein Millionstel des gesamten Volumens). Wenn gar kein Helium die Erde verließ, so müßte die Luft 3000mal mehr davon enthalten, als tatsächlich.

Die molekulare Geschwindigkeit des Heliums ist bei 0° C 1,12 km, etwa der zehnte Teil der kritischen Geschwindigkeit der Erdatmosphäre. Die Temperaturbeobachtungen in den oberen Schichten der Erdatmosphäre scheinen darauf hinzudeuten, daß von einer bestimmten Höhe ab die Temperatur nur noch langsam sinkt. Die höchsten Schichten haben wahrscheinlich wieder eine höhere Temperatur, in der Nachbarschaft fester Teilchen von kosmischem Staub mag sie, auf der Sonnenseite, sogar bis 50 und 60° C steigen. Selbst bei dieser Temperatur würden die Heliummoleküle sehr langsam aus unserer Atmosphäre entweichen, weniger als 1 cbmm (bei 0° und 76 cm) in einem Jahr, so daß man sie praktisch als an die Erdatmosphäre gebunden betrachten kann. Nach einer Berechnung von Cook²⁾ würden bei 5° C im Jahr 10^{-10} cm³ Helium — gemessen bei Atmosphärendruck — entweichen. Cook schließt daraus, daß das Helium entwichen sein muß, als die Erde noch ein Gasball von viel geringerer Dichte und höherer Temperatur als jetzt war, entsprechend etwa der heutigen Beschaffenheit des Jupiter. Dieser Schluß müßte durch eine Untersuchung gestützt werden, die zeigte, daß die ganze Menge Helium, die seit Abschluß jener Periode von den Quellen zu Tage gebracht ist, nicht größer als die jetzt in der Luft vorhandene Heliummenge gewesen ist.

Stoneys Hypothese bedarf, wie aus diesen Betrachtungen hervorgeht, noch einer weit besseren Durchbildung, als sie jetzt besitzt³⁾. Aber sie gibt eine verlockend einfache Erklärung der Tatsache, daß die Dichte der Atmosphären der Himmelskörper im allgemeinen mit ihrer Masse zunimmt. So scheinen der Merkur und die Planetoiden dem Mond darin zu gleichen, daß ihnen eine Atmosphäre fehlt; der Mars hat eine sehr dünne Lufthülle, die Venus etwa die gleiche wie die Erde, und die großen

¹⁾ Stoney, *Astrophysical Journal* 7, 25, 1898, 9, 1, 1899; 11, 251 u. 357, 1900; *Nature* 61, 515, 1899.

²⁾ Cook, *Nature* 69, 487, 1904.

³⁾ Vgl. v. Smoluchowski, *Phys. Z.* 2, 307, 1901 und Rogovsky, *Astrophys. Journal* 14, 234, 1901.

äußeren Planeten haben sehr dicke Atmosphären. Ihre geringe Dichte macht sogar wahrscheinlich, daß sie ganz aus gasförmiger Masse bestehen, die von Wolken umgeben ist. Die Atmosphären der äußersten Planeten und der Sonne über den photosphärischen Wolken enthalten sehr große Mengen von dem leichtesten Gase, Wasserstoff. Dieses Verschwinden der stärker bewegten Gasmoleküle aus der Atmosphäre hat eine eigentümliche Folge, indem die Entropie dabei abnimmt, was ja in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz steht. Bei den dichten Himmelskörpern hat dieser Vorgang keine größere Bedeutung, bei den Himmelsnebeln aber mit ihren enormen Ausdehnungen und minimaler Dichte liegen die Verhältnisse anders. Diese Erscheinung ist deshalb zur Erklärung der Tatsache herbeigezogen worden, daß der nach Clausius sogenannte Wärmetod, bei dem die Temperaturunterschiede vollkommen ausgeglichen sind, nicht schon während der unbegrenzten Zeit des Bestehens der Welt eingetreten ist.

10. Kapitel: Chemische Kinetik und Statik.

Früh in der Geschichte der Wissenschaft wurde die Kenntnis erworben, daß verschiedene Säuren eine sehr verschiedene Affinität zur selben Base haben, und in diesem Sinne sagte man, die Schwefelsäure wäre die stärkste Säure, da sie alle anderen Säuren aus ihren Salzen auszutreiben vermag. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts betrachteten es als ihre Hauptaufgabe, sogenannte „Affinitäts-Tabellen“ aufzustellen, in denen die Stoffe, z. B. verschiedene Metalle, Wasserstoff, Kohle, nach ihrer Fähigkeit geordnet waren, einander in Verbindungen, z. B. Oxiden, zu ersetzen. Der zweite Teil der Berzeliusschen Reihe (vgl. S. 54) ist eine derartige Tabelle, in der die Metalle nach ihrer Fähigkeit, einander aus ihren Salzlösungen zu verdrängen, geordnet sind.

Bergman faßte die Ansichten der Chemiker des 18. Jahrhunderts zusammen, in einer großen Anzahl Tafeln hatte er die experimentellen Kenntnisse seines Zeitalters gesammelt und benutzte sie zu allgemeinen Schlüssen. Er führte zwei neue Begriffe ein, den der chemischen Substitution, das ist die Verdrängung einer Substanz durch eine andere, und den der doppelten Zersetzung, das ist der gegenseitige Austausch der Bestandteile zwischen den Verbindungen.

Allgemein gesprochen darf man behaupten, daß Bergmans theoretische Ansichten bis vor kurzer Zeit herrschten. Der Hauptsatz in Bergmans Lehrgebäude ist der, daß die chemischen Prozesse immer vollständig

zu Ende gehen, und nicht unvollendet stehen bleiben. Diese Anschauung ist auch die Grundlage der thermochemischen Systeme, unter denen das von Berthelot das am meisten ausgearbeitete ist. Nach Thomsen und Berthelot tritt unter einer Anzahl denkbarer chemischer Umsetzungen stets die ein, die mit der größten Wärmeentwicklung verknüpft ist.

Der französische Physikochemiker Berthollet war mehr als Bergman (vgl. S. 48) von der Identität der chemischen Anziehung und der Schwerkraft überzeugt und wurde dadurch veranlaßt, den Begriff der „chemischen Masse“ einzuführen, wonach ein Körper auf einen anderen in um so höherem Grade einwirkt, je größere Mengen von dem einen sowohl wie von dem anderen sich an der Reaktion beteiligen. Wir finden in seinem Werke (1803)¹⁾ die Idee auseinandergesetzt, daß viele Säuren, die gleichzeitig auf eine ungenügende Menge einer Base einwirken, sie unter sich verteilen, so daß jede sich mit einem Teil der Base verbindet, der ihrer Affinität und relativen Menge entspricht. Es ist sehr zu bedauern, daß er das Äquivalentgewicht als ein Maß für den reziproken Wert der Affinität ansah, statt eine experimentelle Bestimmung derselben zu versuchen. An Stelle dessen machte er die ganz falsche Hypothese, daß alle Säuren gleich stark sind, wenn sie in äquivalenten Mengen zugegen sind. Berthollet betrachtete alle Reaktionen als unvollständig und führte den Begriff des „chemischen Gleichgewichtes“ ein. Für das Gleichgewicht in einer Lösung ist es von großer Bedeutung, ob einer der reagierenden Stoffe sich leicht in gasförmigem oder festem Zustand aus der Lösung abscheidet. Die abgeschiedenen Anteile haben keinen Einfluß auf das Gleichgewicht.

Die Chemiker, die Berthollet nachfolgten, waren in theoretischer Denkweise nicht genügend geschult, um seine glänzenden Ideen zu verstehen und weiter zu entwickeln. Doch wirkte Berthollets Zeitgenosse Gay-Lussac in derselben Richtung wie er; er nahm an, daß zwei oder mehr Salze zusammen in Wasser gelöst gleichzeitig alle möglichen Salze bilden, die durch doppelte Zerlegung aus dem ursprünglichen Salzpaar entstehen können.

Auch Rose ließ sich von dem allgemeinen Gedankengange seiner Zeit nicht leiten, sondern hielt an dem Gedanken einer Massenwirkung fest. Er fand, daß die Lösung eines Sulfids freien Schwefelwasserstoff enthält, der durch Kochen entfernt werden kann. Er zeigte auch, daß die Menge des freien Schwefelwasserstoffes mit der Menge des lösenden

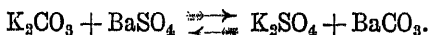
¹⁾ Berthollet, Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft. Ostwalds Klassiker No. 74.

Wassers wächst. Der Vorgang ist also ein typisches Beispiel chemischer Massenwirkung. Ein anderes Beispiel dieser Wirkung erblickte er in der Verwitterung der Gesteine, z. B. des Feldspates, der durch so schwache Säuren wie Kohlensäure und Wasser zersetzt wird, während man bei der gewöhnlichen Laboratoriumsarbeit die stärksten chemischen Agenzien anwenden muß, um ihn zu zerlegen. Es ist die große Masse der Kohlensäure und des Wassers, die aus der Luft während geologischer Zeiträume immer neu zugeführt werden, die diese merkwürdige und für den Ackerbau so wichtige Wirkung hervorbringt. Ferner behandelte Rose die Zerlegung der Antimon-, Wismut- und Quecksilbersalze und zeigte, daß das Wasser hier als Base wirkt und mit den schwachen Basen dieser Salze in Wettbewerb tritt, wobei die Säuren entsprechend den relativen Massen verteilt werden.

Schon im 18. Jahrhundert hatte Marggraf beobachtet, daß der „schwefelsaure Baryt“ durch Zusatz eines Alkalikarbonates teilweise in „kohlen-sauren Baryt“ und Alkalisulfat umgewandelt werden kann. Diese Reaktion kann auch, wie man wohl wußte, in entgegengesetzter Richtung durchgeführt werden, derart, daß Alkalisulfat auf Bariumkarbonat einwirkt und Bariumsulfat und Alkalikarbonat entstehen. Dieses Beispiel der Massenwirkung wurde von Dulong und Rose näher studiert, aber erst Malaguti gab die vollständige Erklärung des Vorgangs. Er studierte noch andere ähnliche Umsetzungen, z. B. von BaHPO_4 und K_2CO_3 , BaCO_3 und Na_2CrO_4 . Er bemühte sich zu zeigen, daß das Gleichgewicht unabhängig von der Art ist, wie die Salze gemischt werden, z. B. war das Endergebnis das gleiche, ob er von BaCO_3 und K_2SO_4 (und einer gegebenen Menge Wasser) ausging, oder von BaSO_4 und K_2CO_3 , vorausgesetzt, daß er äquivalente Mengen anwandte. Malaguti löste auch zwei Salze, z. B. Kaliumacetat und Bleinitrat, in Wasser auf und fällte sie durch Zusatz von Alkohol. Er fand, daß der Niederschlag bis zu 92% aus dem reziproken System, Kaliumnitrat und Bleiacetat, bestand, in das sich das erste umgewandelt hatte. Löste er die zwei letzten Salze auf und schlug sie nieder, so fand er, daß 9% umgewandelt waren. Offenbar hätte er 8% finden müssen. Dann wäre das Endergebnis vom Ausgangspunkt unabhängig gewesen.

Im Jahre 1853 sprach Malaguti den grundlegenden Gedanken aus, daß das Gleichgewicht darin besteht, daß zwei entgegengesetzte Vorgänge mit derselben Geschwindigkeit verlaufen. Bringen wir z. B. BaSO_4 und eine Lösung von K_2CO_3 zusammen, so bilden sich zunächst BaCO_3 und K_2SO_4 mit einer gewissen Geschwindigkeit, aber aus den K_2SO_4 - und BaCO_3 -Molekülen wird rückwärts wieder das ursprüngliche System K_2CO_3

und BaSO_4 gebildet. Die Geschwindigkeit, mit der diese rückläufige Reaktion vor sich geht, nimmt mit der Menge von entstandenem K_2SO_4 zu, während gleichzeitig die Geschwindigkeit der Bildung von K_2SO_4 und BaCO_3 zurückgeht, in dem Maße, als die Menge der aufbauenden Stoffe sich vermindert. Wenn eine bestimmte Konzentration an K_2SO_4 erreicht ist, gehen beide Prozesse im selben Verhältnis vor sich, so daß keine Änderung mehr eintritt. Es ist das ein „equilibrium mobile,“ das van't Hoff durch die Formel darstellt:



Diese Reaktionen in heterogenen Systemen sind weit schwieriger zu studieren, als solche in homogenen Systemen, denn ihre Geschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge, hängt von vielen Umständen ab: Konvektionsströmen in der Flüssigkeit, dem Zustand des festen Körpers, z. B. seiner Korngröße, der vorhergehenden Erhitzung, der er etwa unterworfen gewesen ist u. a. m.; außerdem sind diese Reaktionen im allgemeinen sehr langsam. Schon 1777 hatte Wenzel auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufmerksam gemacht, mit der ein Metall von einer Säure gelöst wird. Er stellte die Hypothese auf, ohne daß er sie experimentell prüfte, daß die Geschwindigkeit der Reaktion der Konzentration der Säure proportional ist. Berthollet hatte ähnliche theoretische Anschauungen, die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion vor sich geht, ist nach ihm proportional der Menge, die zur Erreichung des Gleichgewichtes noch umgesetzt werden muß.

Kurze Zeit vor den Untersuchungen Malagutis hatte schon Wilhelmy¹⁾ mit großer Genauigkeit die Umwandlungsgeschwindigkeit an einem katalytischen Vorgang gemessen, nämlich an der Umwandlung von Rohrzucker und Wasser in Dextrose und Lävulose, nach der Gleichung



Der Rohrzucker hat die Eigenschaft, das polarisierte Licht nach rechts zu drehen, während die Mischung von Dextrose und Lävulose nach links dreht. Diese Änderung des Drehungswinkels war schon lange zur Bestimmung des in einer Lösung enthaltenen Rohrzuckers benutzt worden, mit Hilfe eines „Saccharimeters“ benannten Instrumentes. Wilhelmy benutzte das Saccharimeter, um das Fortschreiten dieser Reaktion mit der Zeit zu studieren (1850). Man kann den Prozeß bei hoher Temperatur durchführen, indem man die Zuckerlösung erhitzt, über 100° ev. im Autoklaven, oder

¹⁾ Vgl. Wilhelmy, Über das Gesetz etc., Ostwalds Klassiker No. 29. Leipzig 1891.

auch bei niederer Temperatur unter Zusatz einer Säure. Solche Prozesse, die den Zusatz eines chemischen Reagenzes erfordern, das notwendig ist, damit der Prozeß verläuft (bei niederer Temperatur wenigstens), aber bei der Reaktion nicht verbraucht wird, heißen nach Berzelius katalytische Prozesse. In diesem Falle ist das katalysierende Reagenz die Säure.

Wilhelmy nahm an, daß die in der Zeiteinheit bei konstanter Temperatur umgesetzte Menge proportional der in der Lösung vorhandenen Rohrzuckermenge ist. Wenn die Zeit durch t bezeichnet wird, und die umgesetzte Menge Rohrzucker durch x , so ist die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$. Diese ist nach Wilhelmy proportional der Menge noch vorhandenen Rohrzuckers, die durch $A-x$ dargestellt werden kann, wenn A die im Anfang vorhandene Rohrzuckermenge bedeutet. Das ergibt die Formel

$$-\frac{dx}{dt} = K(A-x),$$

wo K die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion heißt. Integriert ist

$$\log A - \log(A-x) = K_1 t,$$

wo $K_1 = \frac{1}{2,3025} K$, wenn wir gewöhnliche Logarithmen benutzen. Wilhelmy fand diese Gleichung durch seine Versuchsergebnisse bestätigt, wie folgendes Beispiel zeigt, das eine Versuchsreihe mit Salpetersäure bei 15°C darstellt.

A (in Minuten)	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	65,45	—	—
45	56,95	0,0605	0,00134
90	49,45	0,1217	0,00135
150	40,70	0,1981	0,00132
210	33,70	0,2880	0,00137
270	26,95	0,3851	0,00142

$(A-x)$ wurde proportional dem in der Beobachtungszeit gefundenen Drehungswinkel gesetzt, vermindert um den Drehungswinkel am Schluß der Reaktion. Wilhelmy konstatierte auch einen großen Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Er studierte HCl , H_2SO_4 , HNO_3 und H_3PO_4 .

Nach Wilhelmy sind viele derartige Versuche über eine große Anzahl von Reaktionen ausgeführt worden und das Wilhelmysche Gesetz ist dabei vollkommen bestätigt worden, besonders von Ostwald, der auch die Hydrolyse des Methylacetats durch verschiedene Säuren untersuchte.

Später wurden noch viele andere katalytische Reaktionen studiert, besonders von Ostwald, van't Hoff, Bredig und ihren Schülern¹⁾.

Von den untersuchten Reaktionen dürfte diejenige der Zersetzung des Äthylidiaoacetats bei Anwesenheit von Wasserstoffionen vielleicht eine praktische Bedeutung für die Bestimmung der Konzentration dieser Ionen haben, da diese von Bredig und Fraenkel studierte Reaktion in bezug auf die Menge der H-Ionen äußerst empfindlich ist, etwa 12000mal empfindlicher als die Rohrzuckerinversion²⁾.

Der einfachste von allen chemischen Prozessen, die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit verläuft nach Noyes und Whitney³⁾, wie die Rohrzuckerinversion, indem die Auflösungsgeschwindigkeit dem sogenannten Sättigungsdefizit, d. h. dem Unterschied der Konzentration einer gesättigten Lösung und derjenigen der gerade vorliegenden Lösung proportional ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß die zu lösende Substanz in so großem Überschuß vorhanden ist, daß ihre Oberfläche als von konstanter Größe während der Versuchszeit angesehen werden kann. Die Verdampfung einer Flüssigkeit verläuft, wie längst bekannt, nach einem ähnlichen Gesetz, welches der Berechnungen der Feuchtigkeit der Luft mit Hilfe von Psychrometern zugrunde liegt. Nach der Analogie zwischen Gasen und Lösungen (vgl. Kap. 12) ist diese Ähnlichkeit der Gesetze zu erwarten.

Viele organische Körper zerfallen relativ schnell besonders bei höherer Temperatur. In den meisten Fällen geschieht das nach dem Wilhelmschen Gesetz. Solche Fälle sind in großer Menge bei den Fermenten und anderen Körpern, welche in der Immunitätslehre eine Rolle spielen, von Madsen und seinen Schülern untersucht worden⁴⁾. Auch die Inversion von Rohrzucker durch Invertin und analoge Prozesse folgen demselben Gesetz⁵⁾.

In den Jahren 1862—1863 führten Berthelot und Péan de St. Gilles eine Untersuchung über die Esterbildung aus organischen Säuren und Alkoholen aus. Hier liegt ein sehr interessanter Fall chemischen Gleichgewichtes vor. Wenn z. B. äquivalente Mengen Äthylalkohol und Essigsäure zusammengebracht werden, so verwandeln sie sich zu zwei Dritteln in Äthylacetat und Wasser, und umgekehrt, wenn äquivalente Mengen Äthyl-

¹⁾ Vgl. G. Bredig, *Altes und neues von der Katalyse*, Biochemische Zeitschr. 6, 283, 1907.

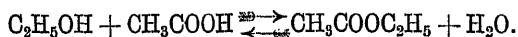
²⁾ Bredig und Fraenkel, *Zeitschr. f. Elektroch.* 11, 525, 1905. H. W. Fraenkel, *Inauguraldiss. Heidelberg* 1906.

³⁾ Noyes und Whitney, *Zeitschr. f. phys. Ch.* 23, 689, 1897.

⁴⁾ Vgl. Arrhenius, *Immunochemie*, Kap. 3, Akad. Verlagsgesellschaft. Leipzig 1907.

⁵⁾ Hudson, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 30, 1160 und 1564, 1908.

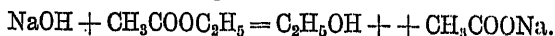
acetat und Wasser genügend lange aufeinander einwirken, so wandeln sie sich zu einem Drittel in Alkohol und Säure um. Dies drückt die Gleichung aus



Der Fortschritt der Reaktion wurde verfolgt, indem die jeweilig vorhandene Säuremenge durch Titration festgestellt wurde. Der Grenzwert, dem der Prozeß zustrebt, ist bei verschiedenen Alkoholen und Säuren nahezu derselbe, er schwankte in dreißig verschiedenen Kombinationen nicht mehr als zwischen 61,3 und 72% der angewandten Alkohol- und Säure-Menge. Die Geschwindigkeit der Reaktion erwies sich als abhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe, und die Verfasser kamen zu dem richtigen Schlusse, daß sie — wenigstens im Beginn des Prozesses — dem Produkt der beiden Konzentrationen proportional ist. Als Verdünnungsmittel wurden Benzol und Aceton angewandt. Auch Reaktionen im Gaszustand wurden untersucht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit tritt stark hervor, so ist sie bei 100° etwa 500 mal größer als bei 8° C. Andererseits hat der Druck zwischen 1 und 80 Atm. auf die Reaktionen in Flüssigkeiten keinen merklichen Einfluß¹⁾. Bei Anwendung größerer Alkoholmengen auf ein Äquivalent Essigsäure wächst die umgesetzte Menge letzteren Stoffes, und wenn der Alkohol fünfzigmal das Äquivalent der Säure beträgt, so ist diese, bei erreichtem Gleichgewicht, praktisch vollständig umgewandelt.

Eine andere Reaktion, bei der zwei Stoffe aufeinander wirken und beide bei der Reaktion verbraucht werden, ist die Verseifung von Äthylacetat durch eine Base, wie Natriumhydroxid. Dieser Prozeß ist praktisch unbegrenzt, so daß die ganze Menge entweder des Esters oder des Natriumhydroxides nach der Formel umgesetzt wird.



Dieser Vorgang läßt sich durch Titration der noch vorhandenen Basenmengen leicht verfolgen. Er ist zum ersten Male von Warder²⁾ im Jahre 1881 untersucht worden. Die Untersuchung konnte sich nur auf schwache Lösungen (0,05 normal oder weniger) erstrecken, weil nur hier die Reaktion genügend langsam verläuft, um meßbar zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$ ist proportional der Konzentration der Base (A—x) und der des Esters, die ebenfalls (A—x) beträgt, wenn die Substanzen in äquivalenten Mengen angewandt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher

$$-\frac{dx}{dt} = K (A-x)^2$$

¹⁾ Vgl. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Ch. 20, 168, 1896.

²⁾ Warder, B. Ber. 14, 1861, 1881.

wo K die Reaktionskonstante ist, und das ergibt:

$$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = Kt \text{ oder } \frac{x}{A(A-x)} = Kt.$$

Warder fand folgende Werte für $A=16$.

t (Min.)	x	$\frac{x}{A-x}$	$t \frac{x}{A-x} = KA$
5	5,76	0,563	0,113
15	9,87	1,601	0,107
25	11,68	2,705	0,108
35	12,59	3,69	0,106
55	13,69	5,94	0,108
120	14,90	13,55	0,113

Untersuchungen über diesen Prozeß sind später in großem Maßstabe von Spohr¹⁾, mir²⁾ und anderen ausgeführt worden.

Diese Reaktion ist ein Beispiel der sogenannten bimolekularen Reaktion, bei der zwei Moleküle aufeinander wirken. Eigentlich ist zwar auch die Zuckerinversion eine bimolekulare Reaktion, weil Wasser durch Anlagerung an den Rohrzucker verbraucht wird, aber das Wasser ist in so großem Überschuß vorhanden, daß seine Menge sich während des Prozesses nicht merklich ändert. Seine Konzentration kann daher als eine Konstante in die Formel eingesetzt werden, die dadurch in die Formel einer sogenannten monomolekularen Reaktion übergeht.

Eine große Anzahl bimolekularer Reaktionen sind von Hood³⁾ (1878), Ostwald⁴⁾ (1884), Schwab⁵⁾ (1884), van't Hoff⁶⁾ (1884) und anderen studiert worden.

Die Gegenwart neutraler Salze hat einen kleinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in den meisten Fällen einen beschleunigenden, zuweilen aber auch einen verzögernden. Diese Wirkung ist theoretisch noch nicht aufgeklärt.

Im Jahre 1851 studierte Williamson die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Schwefelsäure, bei der sich Äthyläther bildet. Die Schwefelsäure wird während des Prozesses nicht verbraucht, er ist also katalytisch. Um die Bildung des Äthyläthers zu erklären, machte Williamson die Annahme, daß sich zunächst ein intermediäres Produkt bildet, nämlich Äthyl-

¹⁾ Spohr, Z. f. phys. Ch. 2, 194, 1888.

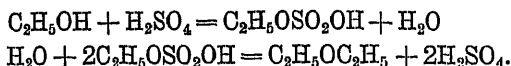
²⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 110, 1887. 2, 284, 1888.

³⁾ Hood, Phil. Mag. (5), 6, 371 (1878).

⁴⁾ Ostwald, J. f. pr. Ch. 27, 1 (1884).

⁵⁾ Vgl. van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik, bearb. von Cohen, S. 4—26. (1896).

schwefelsäure, die im weiteren Verlauf Schwefelsäure regeneriert, nach der folgenden Gleichung



Der Vorgang ist also dadurch gekennzeichnet, daß die reagierenden Atomgruppen beständig den Platz wechseln. Analog nahm er an, daß in einer Menge Salzsäure, HCl, ein H-Atom nicht ständig mit demselben Cl-Atom verbunden ist, sondern daß ein fortwährender Austausch stattfindet.

Diese Erklärung durch Zwischenprodukte, die Williamson für die Bildung des Äthyläthers gab, ist für den Mechanismus der katalytischen Prozesse im allgemeinen angenommen worden. Clausius arbeitete 1857 eine Hypothese zur Erklärung der Stromleitung im Elektrolyten aus, die der Williamsonschen Hypothese des Atomaustausches zwischen den Molekülen analog war, indem sie einen beständigen Austausch der Ionen zwischen den Molekülen eines Elektrolyten annahm. Clausius wies darauf hin, daß gleichzeitig wahrscheinlich nur sehr wenige Moleküle ihre Ionen mit den Ionen anderer Moleküle austauschen.

Bei der Katalyse sind in den meisten Fällen Säuren oder Basen, oder richtiger, wie wir unten sehen werden, die für sie charakteristischen Ionen H und OH wirksam. Man kennt wohl auch andere katalytisch wirksame Ionen wie J, CN und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+1}$, sie sind aber von untergeordneter Bedeutung. In der Natur haben die Fermente, wie Lab, Pepsin, Trypsin, Lipasen (fettspaltende Fermente), die Zuckerarten und Glycoside spaltenden Fermente, in der organischen Chemie gewisse Salze besonders von Aluminium und Mangan sowie fein verteiltes Platin²⁾, eine außerordentlich große Bedeutung. Spuren von Wasser sind auch für viele Reaktionen von ungeheurer Bedeutung³⁾. Die Wirkung von Wasserdampf wird häufig darauf zurückgeführt, daß unsichtbare Wassertröpfchen sich bilden, in welchen die reagierenden Körper sich auflösen. Ähnlich wirkt Platin und bei vielen Gasreaktionen die Gefäßwände unzweifelhaft durch Kondensation der reagierenden Körper auf ihre Oberfläche. Infolgedessen wollen viele Arbeiter auf dem Gebiete der Kolloid-Chemie die Reaktionen der kolloidalen Körper durch Oberflächenwirkung erklären.

Eine theoretische Arbeit von größter Wichtigkeit wurde von den

¹⁾ Vgl. Bredig, Biochemische Zeitschrift 6, 292, 296 und 297, 1907.

²⁾ Vgl. Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. f. phys. Ch. 31, 258, 1899.

³⁾ Dixon, Trans Roy. Soc. 175, 617, 1884, Journ. chem. Soc. 49, 94 und 384, 1886. Baker, Journ. chem. Soc. 61, 728, 1892; 65, 611, 1894.

norwegischen Forschern Guldberg und Waage¹⁾ vollbracht, die den Versuch machten, alle Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit und des chemischen Gleichgewichts theoretisch abzuleiten. (1864, 1867, 1879). Ihre Anschauungsweise war der von Berthollet nahe verwandt, aber sie formulierten die Fragestellung klarer. Wenn zwei Stoffe A und B miteinander reagieren, so ist, bei konstanter Temperatur, die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = kC_A C_B$$

wo C_A und C_B die Konzentrationen der beiden Stoffe bedeuten, und k eine Konstante ist, die mit der Temperatur wächst. Wenn durch die Reaktion zwischen A und B die Substanzen E und F nach der chemischen Gleichung



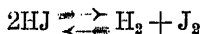
gebildet werden, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, dadurch gekennzeichnet, daß die entgegengesetzten Reaktionen gleiche Geschwindigkeit haben, so daß:

$$kC_A C_B = k_1 C_E C_F$$

Reagieren mehrere Körper A, B, ... D, so daß andere Körper E, F, ... L daraus entstehen, so erhält man die Formel

$$kC_A \cdot C_B \dots C_D = k_1 C_E \cdot C_F \dots C_L$$

Von diesen können zwei z. B. A und B gleich sein, wenn zwei gleiche Moleküle miteinander reagieren. $C_A C_B$ geht dann über in C_A^2 . Z. B. wenn Jodwasserstoff in Wasserstoff und Jod zerfällt nach der chemischen Gleichung

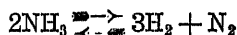


so verlangt das Guldberg-Waagesche Gesetz, daß

$$kC_{HJ}^2 = k_1 C_{H_2} \cdot C_{J_2}$$

Natürlicherweise kann man $k:k_1$ mit einer anderen Konstante K ersetzen.

In ähnlicher Weise verfährt man, wenn mehr als zwei, z. B. drei Moleküle miteinander reagieren, wie bei dem Zerfall von Ammoniak nach der Gleichung



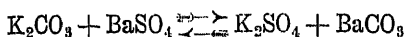
für welchen Fall das Guldberg-Waagesche Gesetz verlangt, daß

$$kC_{NH_3}^2 = C_{H_2}^3 \cdot C_{N_2}$$

Diese Formeln gelten für homogenes Gleichgewicht. Wenn sich bei der Reaktion ein fester Körper ausscheidet, wenn z. B. E ein Niederschlag ist,

¹⁾ Guldberg und Waage, Untersuchungen über die chem. Affinität, Ostwalds Klassiker No. 104.

so verhält sich, wie Guldberg und Waage fanden, seine „aktive Masse“ C_E wie eine Konstante. Dies ist leicht zu verstehen, denn die reagierende Masse dieses Stoffes ist der gelöste Anteil, und seine Konzentration C_E ist gleich seiner konstanten Löslichkeit. Wenn zwei Stoffe feste Körper sind, wie in dem Gleichgewicht



so müssen die Konzentrationen beider konstant gesetzt werden; seien sie B und F, so erhalten wir¹⁾

$$k_{CA} B = k_1 C_E F$$

oder:

$$\frac{C_A}{C_E} = \text{Konstante.}$$

Bei der Auflösung eines festen Körpers muß seine „aktive Masse“ der angegriffenen Oberfläche proportional gesetzt werden.

Guldberg und Waage haben ihre Schlüsse selbst geprüft, indem sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung eines Metalls in verschiedenen Säuren untersuchten. Sie untersuchten auch die Reaktion zwischen Kalium- oder Natriumkarbonat und Bariumsulfat. Wenn zu Beginn im Liter p Äquivalente Kaliumsulfat und q Äquivalente Kaliumkarbonat gelöst waren, und die Lösung mit Bariumsulfat- und Bariumkarbonatpulver geschüttelt wird, so mögen sich x Äquivalente Kaliumsulfat in Karbonat verwandeln. Dann ist zu erwarten, daß

$$\frac{p-x}{q+x} = \text{Konstante.}$$

Die Analyse der Lösung gab folgende Zahlen:

p	q	x	$\frac{p-x}{q+x}$
200	0	39,5	4,06
250	0	50,0	4,00
350	0	71,9	3,87
250	25	30,0	4,00
300	25	40,8	3,94
200	50	0,5	3,59

Mittel 3,97.

Wie aus den Zahlen sofort ersichtlich, ist am Ende der Reaktion das Verhältnis von Kaliumsulfat ($p-x$) zu Kaliumkarbonat ($q+x$) konstant, wie

¹⁾ Dies ist nicht ganz richtig, weil, wie wir unten sehen werden, die gelösten Salze stark dissoziiert sind. In solchen Fällen wird die Löslichkeit eines Salzes wie $BaSO_4$ oder $BaCO_3$ von den anderen Salzen beeinflusst. Hier werden aber, wie wir unten sehen werden, B und F in derselben Weise beeinflusst, so daß immerhin B:F konstant bleibt wie es hier angenommen ist.

es die Theorie verlangt. Desgleichen erwies sich das Gleichgewicht unabhängig von der relativen Menge des Bariumsulfats und Karbonats, die zu Beginn des Versuchs zugesetzt worden war.

Im Jahre 1868 stellte der dänische Thermochemiker Jul. Thomsen Versuche über das Gleichgewicht in einem homogenen System an. Er benutzte thermochemische Messungen¹⁾. Wenn wir Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisieren, beide in großer Verdünnung, ein Grammäquivalent in 1800 g Wasser gelöst, so finden wir eine Wärmeentwicklung von 15700 cal. p. Grammäquivalent. Wenn wir in derselben Weise ein Grammäquivalent Monochloressigsäure neutralisieren, so finden wir eine Neutralisationswärme von 14300 cal. Wenn wir nun die Lösung eines Grammäquivalents Schwefelsäure (49 g) mit einer Lösung eines Grammäquivalents Natrium-Monochloracetat (117,5 g) vermischen, müßten wir eine Wärmeentwicklung gleich $15700 - 14300 = 1400$ cal. beobachten, wenn die Monochloressigsäure von der Schwefelsäure vollständig verdrängt würde. Wenn keine Reaktion stattfindet, wird sich gar keine Wärme entwickeln. In Wirklichkeit erhalten wir einen Wert, der zwischen diesen zwei Extremen liegt, nämlich 1183 cal (= 0,845 · 1400). Das bedeutet, daß die Schwefelsäure zu 84,5% neutralisiert wird, während 15,5% des Natrium-Monochloracetats unangegriffen bleiben. Es herrscht also chemisches Gleichgewicht zwischen 15,5 Äquivalenten Schwefelsäure, 84,5 Natriumsulfat, 84,5 Monochloressigsäure und 15,5 Natriummonochloracetat. Thomsen zog daraus den Schluß, daß die Stärke oder „Avidität“ der Schwefelsäure $\frac{84,5}{15,5} = 5,44$ mal größer als die der Monochloressigsäure ist. Er bestimmte die relative Avidität von 17 verschiedenen Säuren.

An Stelle der Neutralisationswärme lassen sich auch andere Eigenschaften, die bei der Neutralisation von Säuren und Basen ihren Wert ändern, zur Bestimmung der relativen Avidität der Säuren und der entsprechenden Größe bei den Basen verwerten. Ostwald²⁾ beobachtete die Volumänderung, die bei der Neutralisation auftritt, und die einfach gemessen werden kann, indem man das spezifische Gewicht folgender Lösungen bestimmt: ein Grammäquivalent der Säure, gelöst in einem Liter Wasser, ein Grammäquivalent Base, gleichfalls in einem Liter, und ein Grammäquivalent des Salzes, in zwei Litern Wasser gelöst. Eine andere Eigenschaft, die Ostwald³⁾ benutzte, war die Molekularrefraktion derselben Lösungen. Mit Hilfe dieser verschiedenen Bestimmungsmethoden

¹⁾ Thomsen, Ann. d. Phys. u. Ch. (2), 138, 65, 1869.

²⁾ Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), 16, 385, 1877.

³⁾ Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), 18, 328, 1878.

sind wir in den Besitz einer großen Anzahl von Daten gelangt, die sich auf die relativen Aviditäten der Säuren und Basen beziehen.

Die Diskussion dieser Daten wird später bei der Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ihre geeignete Stelle finden. Hier mag die Angabe genügen, daß nach diesen Bestimmungen die chemischen Gleichgewichte, die in den betreffenden Lösungen sich einstellen, die Theorie von Guldberg und Waage erfüllen.

Das klassische Beispiel des Gleichgewichts in homogener Lösung ist das schon erwähnte, von Berthelot und Péan de St. Gilles studierte Gleichgewicht bei der Esterbildung. Sie hatten wie erwähnt gefunden, daß zwischen einem Grammkül Essigsäure und einem Grammkül Äthylalkohol Gleichgewicht dann eintritt, wenn sie zu zwei Dritteln in Ester und Wasser übergegangen sind. Das entspricht der Gleichgewichtsformel.

$$4(p-x)(1-x) = x^2.$$

Darin ist p die Zahl der angewandten Grammküle Alkohol, die angewandte Menge Essigsäure ist ein Grammkül, und x ist die Anzahl umgesetzter Grammküle. Ist $p=1$, so tritt Gleichgewicht ein, wenn $x = \frac{2}{3}$ und $p-x = 1-x = \frac{1}{3}$, welche Werte der Gleichung offenbar genügen.

Im Jahre 1877 berechnete van't Hoff¹⁾ x mit Hilfe dieser Gleichung für verschiedene Werte von p , und verglich seine Resultate mit den Versuchsergebnissen von Berthelot und Péan de St. Gilles. Die berechneten Werte, die er so fand, sind in der folgenden Tabelle mit den beobachteten und den entsprechenden Werten von p zusammengestellt

p	x beob.	x berechn.	p	x beob.	x berechn.
0,05	0,05	0,049	1,5	0,792	0,785
0,18	0,171	0,171	2	0,855	0,845
0,28	0,226	0,232	3	0,89	0,902
0,33	0,293	0,311	4	0,90	0,93
0,50	0,422	0,423	8	0,97	0,95
0,67	0,533	0,528	12	0,93	0,98
1,0	0,670	0,667	19	0,95	0,99

Abgesehen von den letzten Zahlen ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten gut, und im allgemeinen können diese Daten als eine gute Bestätigung des Guldberg-Waageschen Gesetzes gelten.

¹⁾ van't Hoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 669, 1877.

Die Gleichgewichtserscheinungen scheinen in der physiologischen Chemie eine sehr große Rolle zu spielen. Die Fette sind Ester von Glycerin mit fetten Säuren. Sie werden sowohl von Enzymen, s. g. Lipasen, wie von Säuren katalytisch zersetzt. Bei Versuchen mit Triacetin (Glycerin-Azetat) fand Taylor¹⁾ dieselben Verhältnisse wieder wie die bei gewöhnlichen Estern beobachtet worden sind. Der Zerfall geschah monomolekulär und es trat nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz ein Gleichgewicht bei demselben Punkt ein, ob Lipase oder Schwefelsäure benutzt wurde. Daß dies der Fall sein muß, folgt aus der Wärmetheorie, sofern nämlich der Katalysator nicht durch die Reaktion verändert wird. Dasselbe ist für gewöhnliche Reaktionen in vielen Fällen nachgewiesen worden, so, z. B., von Koelichen²⁾ für den Zerfall von Diacetonalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ in zwei Moleküle Azeton bei Anwesenheit von Basen. Die Natur und die Konzentration der Base war ohne Einfluß. Dieser Fall ist jedoch nicht so beweisend, wie der vorhin genannte, weil der wirksame Katalysator immer das Hydroxylion ist. Da das Gleichgewicht nicht durch die Natur und Menge des Katalysators verschoben wird, so müssen die beiden entgegengesetzten Prozesse in gleichem Verhältnis von dem Katalysator beschleunigt werden.

Andero Gleichgewichtsreaktionen von großer praktischer Bedeutung kommen bei der Bindung von Giften durch Gegengifte vor.³⁾

Bei den Gleichgewichtsreaktionen können die Katalysatoren ebensogut zum Aufbau wie zum Abbau der Moleküle dienen. So z. B. können Säuren oder Lipase ebensogut dazu benutzt werden, um aus Glycerin und Essigsäure Triacetin zu synthetisieren, als auch um Triacetin in Glycerin und Essigsäure durch Anlagerung von Wasser zu zerlegen — eine sogenannte Hydrolyse. Man kann danach sich vorstellen, eine wie wichtige Rolle die Fermente im Körper spielen. Fermente wie Trypsin und Pepsin zerlegen durch Hydrolyse die Eiweißkörper in einfachere Amidosäuren und können danach aus diesen wieder Eiweißstoffe durch Zusammenschließen vor mehreren einfacheren Amidosäuren unter Wasserabspaltung aufbauen. Es ist dabei gar nicht nötig, daß aus den Abbauprodukten eines Eiweißkörpers durch Synthese der ursprüngliche Eiweißkörper wieder aufgebaut wird. Es gibt da so viele Isomeren und Kombinationen, daß die äußeren Umstände wohl bedingen können, daß ein anderer als der ursprüngliche

¹⁾ A. E. Taylor, University of California Publications, Pathology 1, 31 und 85, 1904. Vgl. Arrhenius, Immunochemistry S. 133, 1907.

²⁾ Koelichen, Zeitschr. f. phys. Ch. 33, 129, 1900.

³⁾ Vgl. Arrhenius, Immunochemie, Kap. 6—9.

Körper der stabilste ist. Dies ist in der Tat oft nötig für den Körper, denn im allgemeinen sind Eiweißkörper, die von einer Tierart stammen, für das Blut einer andern Tierart giftig, obgleich die gewöhnliche chemische Analyse meistens keinen Unterschied zwischen den analogen Eiweißkörpern der beiden Tierarten nachweisen kann. Eine solche Eiweißsynthese (Protamin) ist durch Taylor mit Benutzung von Trypsin ausgeführt worden¹⁾. Er hat auch ein Fett, oleinsaures Glyzerin, mit Hilfe von Lipase aus Rizinussamen synthetisiert.

Ein ähnlicher Fall ist die Zerlegung von Maltose durch das Ferment Maltase. Aus den Zerfallprodukten bildet sich bei Einwirkung von Maltase ein mit Maltose isomerer Körper, die s. g. Isomaltose²⁾. Diese Synthese war die erste einer Zuckerart. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Milchzucker (Fischer und Armstrong) und dies scheint der typische Fall zu sein, sobald Isomerien vorkommen, was beispielsweise bei den Estern und Fetten nicht zutrifft.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen stark mit der Temperatur zu, meistens etwa im Verhältnis 1 zu 2 oder 1 zu 3, wenn die Temperatur um 10°C steigt. Es gibt aber Fälle, wo diese Zunahme viel größer ist; besonders kommt dies bei dem Zerfall der Blutgifte vor — Madsen und Famulener fanden³⁾ bei einem Hämolsin aus Ziegenblutserum die Zunahme der Zerfallkonstante bei einer Temperaturzunahme von nur 1°C im Verhältnis 1 zu 2.6. In anderen Fällen ist die Zunahme viel geringer, besonders bei Gasreaktionen. So z. B. wächst die Geschwindigkeitskonstante nur im Verhältnis 1 zu 1,2 für 10° bei dem Zerfall von Phosphorwasserstoff, PH_3 , oder Arsenwasserstoff, AsH_3 ⁴⁾, 1 zu 1,7 bei dem Zerfall von Jodwasserstoff, HJ , 1 zu 1,5 bzw. 1,31 bei der Bildung von Schwefelwasserstoff, H_2S , und Wasser, H_2O , aus ihren Elementen, 1 zu 1,41 bei der Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure.

Wie schon oben gesagt, sind die Geschwindigkeiten der Umwandlungen der radioaktiven Elemente von der Temperatur unabhängig. Dies deutet an, daß die Molekularbewegungen nicht instande sind, den Zusammenhang der

¹⁾ Taylor, Univ. of California Publ. Pathology 1, 343, 1907. Robertson, ebenda 3, 59, 1907 synthetisierte Paranuclein mit Hilfe von Pensin.

²⁾ Hill, Journ. chem. Soc. 73, 643, 1898.

³⁾ Vgl. Arrhenius, Immunochemie S. 31, 1907.

⁴⁾ Vgl. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl. I. 225, 1901. Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Ch. 29, 295, 315 und 666, 1899, Smits und Wolf, Zeitschr. f. phys. Ch. 45, 199, 1903. Die geringe Zunahme der Geschwindigkeit hängt ohne Zweifel mit den hohen Temperaturen, bei welchen diese Versuche ausgeführt wurden, zusammen.

Atome durch Stöße zu lockern. Die photochemischen Prozesse sind in ihrer Geschwindigkeit sehr wenig von der Temperatur abhängig.

Im allgemeinen ist die Zunahme mit der Temperatur geringer bei höherer als bei niedrigerer Temperatur. Die folgende Formel, welche theoretisch begründet ist¹⁾, gibt in vielen Fällen die Versuchsdaten sehr gut wieder:

$$\log \frac{V_1}{V_0} = A \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}$$

wo V_1 und V_0 die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_0 sind und A eine Konstante bedeutet.

Kurz nach der Arbeit von Guldberg und Waage veröffentlichte Horstmann²⁾ eine theoretische Untersuchung, in der er die Gleichgewichtsgesetze für Gase mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen ableitete. Seine Resultate stimmen mit denen Guldbergs und Waages überein. Das gleiche gilt für seine Resultate, Gleichgewichte mit einer gasförmigen Phase betreffend. In den Jahren 1876—1878 erschienen die denkwürdigen theoretischen Untersuchungen von Willard Gibbs³⁾, die jedoch lange ohne Einfluß blieben.

1877 begann Ostwald seine ausgedehnten Untersuchungen über diesen Gegenstand. Er studierte die Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen wie der Inversion des Rohrzuckers, der Verseifung des Methylazetates und der Umwandlung von Azetamid und Wasser durch eine Säure, wobei Essigsäure und das Ammoniaksalz der zugesetzten Säure entstehen⁴⁾. Er bestimmte die Avidität der Säuren im homogenen Gleichgewicht, wie schon erwähnt, und in Verbindung mit einem heterogenen Gleichgewicht studierte er sie mittels der Auflösung des Zinksulfids und Kalziumoxalates⁵⁾. Bei diesen Untersuchungen wandte er eine große Anzahl (33) Säuren in verschiedenen Konzentrationen an. Er fand stets die gleiche Reihenfolge der Säuren, die aktivsten sind Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Salpeter- und Chlorsäure, sowie einige der Säuren des Schwefels. Die verschiedenen Säuren zeigen bei der Rohrzuckerinversion und der Methylacetatverseifung nahezu die gleichen relativen Stärken. So ist z. B. die Stärke der Zitronensäure, mit Hilfe der Rohrzuckerinversion gemessen, gleich

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, 226, 1889.

²⁾ Horstmann, B. B. 2, 137, 1869; 4, 685, 1871; Ann. d. Ch. u. Pharm. Suppl. 8, 112 1870 und 170, 192, 1893.

³⁾ Gibbs, Transactions of the Connecticut Ac. 3, 1876—1878. Übersetzt von Ostwald, Leipzig 1892.

⁴⁾ Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), 27, 1, 28, 449, 1883. 29, 385, 1884.

⁵⁾ Ostwald, J. f. pr. Ch. (2), 18, 342, 1878. 19, 468, 1879. 22, 251. 23, 517, 1880. 28, 494, 1883.

0,017, mit der Hilfe der Methylazetat-Katalyse gemessen ist sie 0,016, wenn in beiden Fällen die Stärke der Salzsäure als Einheit dient.

Was die Bestimmung der relativen Säurestärke aus der Azetamid-Reaktion und der Auflösung schwerlöslicher Salze betrifft, so sind die Verhältnisse hier nicht so einfach wie in den vorigen Fällen. Dies rührt von der Bildung neutraler Salze im Laufe der Reaktion her, wodurch die einfachen Gesetze verdeckt werden. Später, nach Einführung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation, ließen sich diese störenden Umstände mit Leichtigkeit durchschauen, wie wir weiter unten sehen werden.

11. Kapitel: Einfluß von Temperatur und Druck. Dissoziation.

Bei der Besprechung der sogenannten „abnormen“ Dampfdichten ist schon die Rede davon gewesen, daß manche Moleküle, z. B. die des Salmiaks, bei erhöhter Temperatur in zwei oder mehr einfachere Moleküle zerfallen. Diesen Vorgang nennt man Dissoziation. Die Gesetze der Dissoziation wurden zuerst von St. Claire Deville erforscht. Die Dissoziation gehört zu den Prozessen, die man als reversibel bezeichnet, d. h. bei Erniedrigung der Temperatur verbinden sich die Dissoziationsprodukte wieder. Zwischen den ursprünglichen Molekülen und ihren Zersetzungsprodukten besteht ein chemisches Gleichgewicht, und die Gesetze dieses Gleichgewichtes können einer thermodynamischen Behandlung unterworfen werden. Diese Forschungen sind für die theoretische Chemie sehr fruchtbringend gewesen, weshalb wir das Dissoziations-Phänomen etwas eingehender betrachten wollen.

Der einfachste Fall der Dissoziation ist der, den die Jodmoleküle darstellen, die bei niedriger Temperatur aus zwei Jodatomen bestehen und bei höherer Temperatur in einfache Atome zerfallen, wie die Molekularbestimmungen von Viktor Meyer¹⁾ und Crafts²⁾ deutlich gezeigt haben. Sie fanden folgende Gasdichten bei Drucken von 0,1, 0,2, 0,3 und 0,4 Atmosphären und der angegebenen Temperatur, bezogen auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur.

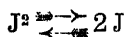
¹⁾ Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 394, 1880.

²⁾ Crafts, C. r. 90 184, 1880.

Temp.	p = 0,1	p = 0,2	p = 0,3	p = 0,4
680	8,8	8,8	8,8	8,8
800	7,42	7,8	8,21	8,52
900	6,58	7,22	7,45	7,78
1000	5,95	6,72	6,83	7,15
1100	5,40	6,00	6,24	6,44
1200	4,92	5,36	5,62	5,82
1300	4,6	4,82	5,02	5,25
1400	4,5	4,54	4,73	5,0
1500	4,48	4,52	4,61	—

Die Dichte 8,8 entspricht dem Molekulargewicht $J_2 = 254$, die Dichte 4,4 dem vollständigen Zerfall in Moleküle $J = 127$. Bei Temperaturen zwischen 350 und 680° findet keine bestimmbare Dissoziation statt, bei 800° sind bei dem niedrigsten Druck schon beinahe 30% der Moleküle dissoziiert, bei den höheren Drucken indessen nur 21,14 und 7%. Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziation rasch zu, bis zu 1200° ist die Zunahme des „Dissoziationsgrades“, d. h. des Bruchteils an dissoziierten Molekülen, etwa gleich 15% für einen Temperaturzuwachs von 100°. Bei noch höherer Temperatur sind nicht mehr viel Moleküle übrig, die sich dissoziieren könnten, der Dissoziationsgrad wächst daher nur noch langsam mit der Temperatur, und bei etwa 1600° C kann die Dissoziation als praktisch vollkommen angesehen werden.

Wie Horstmann¹⁾ schon 1869 thermodynamisch abgeleitet hat, muß für das Gleichgewicht nach der Formel



die folgende Gleichung gelten:

$$(\text{Konzentration d. } J_2\text{-Mol.}) = \text{Konst.} \times (\text{Konz. d. } J\text{-Mol.})^2$$

Diese Beziehung kann aus Guldberg und Waages Gesetz, oder auch aus kinetischen Betrachtungen sehr einfach folgendermaßen abgeleitet werden: die Anzahl der J_2 -Moleküle, die in der Sekunde zerfallen, ist ihrer Konzentration proportional; die Anzahl der J_2 -Moleküle, die durch den Zusammentritt zweier J -Moleküle rückgebildet werden, ist der Anzahl von Zusammenstößen je zweier J -Moleküle in der Sekunde proportional, und diese Zahl ist, wie leicht zu sehen, dem Quadrat ihrer Konzentration proportional. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, wird die Zahl der J_2 -Moleküle weder vermehrt noch vermindert, die Anzahl in der Zeiteinheit zerfallender J_2 -Moleküle muß daher der Anzahl der in derselben

¹⁾ Horstmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 137, 1869.

Zeit wiedergebildeten J_2 -Moleküle gleich sein, und daraus folgt die obenstehende Gleichung.

Aus der Gleichung folgt, daß bei einer Verminderung des Druckes der Dissoziationsgrad wächst. Denn wenn der Druck so weit vermindert wird, daß die Konzentration der J-Moleküle auf ihren halben Wert sinkt, so muß die Konzentration der J_2 -Moleküle gleichzeitig auf den vierten Teil ihres ursprünglichen Wertes heruntergehen. Mit anderen Worten, die relative Zahl der J-Moleküle oder der Dissoziationsgrad wächst bei der Expansion, wenn die Temperatur konstant bleibt. Wir sehen auch in der oben angeführten Tabelle die relative Dichte mit sinkendem Druck abnehmen.

Das ist ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes. Wenn Gleichgewicht zwischen zwei Systemen von Molekülen — hier J_2 und $2J$ — besteht, von denen das eine — hier $2J$ — bei gegebenem Druck den größeren Raum einnimmt, so bringt Druckverminderung eine Verschiebung zugunsten dieses Systems hervor. Planck hat für diesen Vorgang folgende Gleichung thermodynamisch abgeleitet:

$$RT \frac{d \ln \text{Konst.}}{dp} = \Delta$$

Hier ist T die absolute Temperatur, R ist 82,9 Atm. p. cm^2 , p der Druck in Atmosphären und Δ ist die Volumänderung in cm^3 , die bei konstantem Druck auftritt, wenn die Reaktion zwischen soviel Molekülen, wie die Reaktionsgleichung angibt, vor sich geht. \ln ist der natürliche Logarithmus und Konst. die Konstante der Gleichgewichts-Gleichung.

Ein analoges Gesetz beherrscht die Veränderung des Gleichgewichts mit der Temperatur, nämlich: Wenn Gleichgewicht zwischen zwei Systemen von Molekülen — hier J_2 und $2J$ — besteht, von denen das eine — hier $2J$ — aus dem andern unter Wärmeverbrauch gebildet wird, so verschiebt eine Temperatursteigerung das Gleichgewicht zugunsten dieses Systems.

Aus thermodynamischen Betrachtungen läßt sich folgende Gleichung — von van't Hoff — ableiten.

$$\frac{d \ln \text{Konst.}}{dt} = - \frac{W}{1,99T^2}$$

Hier stellt W die Dissoziationswärme bei konstantem Druck dar, das ist im vorliegenden Falle die Wärmemenge, die bei der Umwandlung eines Grammmoleküls (= 254 g) J_2 in zwei Moleküle J verbraucht wird. T ist die absolute Temperatur, und $\frac{d \ln \text{Konst.}}{dt}$ ist die Zunahme des natürlichen Logarithmus der Konstante in der oben angeführten Formel, geteilt durch die zugehörige Temperatursteigerung. Mit Hilfe dieser Formel hat Boltzmann¹⁾ die Dissoziationswärme eines Grammmoleküls J_2 zu 28500 Kalorien berechnet.

¹⁾ Boltzmann, Ann. d. Phys. u. Ch. (3) 22, 68, 1884.

Brom verhält sich nach Versuchen von V. Meyer und Langer¹⁾ dem Jod sehr ähnlich, nur ist die Dissoziation bei derselben Temperatur geringer. Bei 900° ist der Dissoziationsgrad unmerklich, bei 1200° erreicht er 40% und bei Weißglut, bei etwa 1450° C, 75%, alles bei Atmosphärendruck.

Ein anderes Beispiel ist die Dissoziation von N_2O_4 in $2NO_2$ bei steigender Temperatur. Es ist von vielen Physikern studiert, wie St. Claire Deville und Troost²⁾, A. Naumann³⁾, W. Gibbs, Horstmann, E. und L. Natanson⁴⁾. Folgende Daten, die für Atmosphärendruck gelten, sind von St. Claire Deville und Troost gegeben.

Temp.	26,7	39,8	49,6	60,2	70,0	80,6	90,0	100,1	111,3	121,5	135,0
Dichte	2,65	2,46	2,27	2,08	1,92	1,80	1,72	1,68	1,65	1,62	1,60
Dissoziationsgrad	20,0	29,2	40,0	52,8	65,6	76,6	84,8	89,2	92,1	96,2	98,7

Die Dichte von N_2O_4 ist 3,18, die von NO_2 1,59. Die Dissoziation ist hier schon bei ziemlich niedriger Temperatur beträchtlich.

Ein anderes System, der Zerfall der Jodwasserstoffsäure ($2HJ$) in Wasserstoff (H_2) und Jod (J_2) ist von Hautefeuille, Lemoine und Bodenstein (l. c.) untersucht worden. In diesem Fall ändert sich die Zahl der Moleküle bei der Umwandlung nicht, deshalb hat der Druck keinen Einfluß auf das Gleichgewicht, wie Lemoine⁵⁾ bestätigt gefunden hat.

Ein weiteres Beispiel einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation ist das S. 120 besprochene, der Zerfall des Amylenbromhydrats in seine Komponenten, der von Würtz untersucht ist.

Sehr wichtige Prozesse sind die Zersetzungen von Wasser und Kohlensäure bei höheren Temperaturen, welche von Le Chatelier⁶⁾ sowie Nernst und seinen Schülern⁷⁾ untersucht worden sind. Schon Deville hatte (1863) gefunden, daß Wasserdampf bei hohen Temperaturen (gegen 2000°) merklich zersetzt ist, was durch Diffusion des hoch erhitzten Dampfes etwa wie bei den Versuchen von v. Pebal nachgewiesen wurde. Der Dissoziationsgrad $100 \times$ (in Prozenten bei der absoluten Temperatur T und Atmosphärendruck) ist in folgender Tabelle nach Nernsts Theoretische Chemie (5. Aufl.) gegeben, daneben stehen nach der letzten Formel aus der Zersetzungswärme W berechnete Werte.

1) V. Meyer u. Langer, B. Ber. 15, 2769, 1882. Vgl. auch Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885.

2) Deville u. Troost, C. r. 64, 273, 1867.

3) Naumann, B. Ber. 11, 2045, 1878.

4) E. u. L. Natanson, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 24, 454, 1885. 27, 606, 1888.

5) Lemoine, Ann. d. chim. et d. phys. (5), 12, 145, 1877.

6) Le Chatelier, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, 782, 1888.

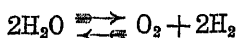
7) Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. phys. Ch. 56, 513, 1906.

T	100 x beob.	100 x ber.
1300	0,0027	0,0029
1397	0,0078	0,0084
1480	0,0189	0,0185
1500	0,0197	0,0221
1561	0,034	0,0368
2155	1,18	1,18
2257	1,77	1,79
2300	2,6	2,08

Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte so gut wie man bei so schwierigen Versuchen nur erwarten kann. Die Gleichgewichtskonstante K ist aus der Gleichung

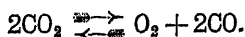
$$KC^2(H_2O) = C(O_2) \cdot C^2(H_2)$$

abgeleitet, worin $C(H_2O)$ die Konzentration des Wasserdampfes in Bruchteilen von der ganzen Menge bedeutet; $C(H_2)$ und $C(O_2)$ haben entsprechende Bedeutungen in bezug auf Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Gleichgewichtsgleichung erhält man zufolge des Gesetzes von Guldberg und Waage (vgl. S. 147), weil bei der Reaktion



zwei Wassermoleküle zu ein Sauerstoffmolekül und zwei Wasserstoffmoleküle umgesetzt werden.

Eine ähnliche Form erhält die Gleichgewichtsgleichung für den Zerfall der Kohlensäure nach der chemischen Gleichung



Die Wärmeabsorption, in diesem Fall 136000 cal., ist etwa 17 Prozent größer als diejenige bei dem Zerfall des Wasserdampfes: 116000 cal. Demnach schreitet der Zerfall bei steigender Temperatur etwas geschwinder fort in jenem Prozeß als in diesem, wie aus folgenden Daten (nach Nernst) über den prozentischen Zerfall von CO_2 und H_2O bei Atmosphärendruck und der absoluten Temperatur T hervorgeht.

T	CO_2	H_2O
1000° abs.	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$
1500 „	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-2}$
2000 „	1,77	0,588
2500 „	15,8	3,89

Der Logarithmus des Verhältnisses vom Zerfall bei 2500 und 1000° abs. beträgt 6 für die Kohlensäure und 5,124 für den Wasserdampf, welche Zahlen

im Verhältnis 1,17 zu 1 stehen. Weil die Zahl der Moleküle beim Zerfall von 2 zu 3 zunimmt, so steigt dieser bei abnehmendem Druck und zwar ungefähr im Verhältnis 2 zu 1 bei einer Abnahme des Druckes im Verhältnis 10 zu 1. Bei sehr niedrigen Dissoziationsgraden soll die Zunahme im Verhältnis $\sqrt[3]{10} = 2,15$ wachsen, wenn der Druck auf 0,1 herabgeht. Genaue Werte für jeden Fall erhält man durch Rechnung aus der Gleichgewichtsgleichung.

Ein Dissoziationsprozeß, der seit den entlegensten Zeiten praktisch angewendet worden ist, ist die Kalkbrennerei, bei der Kalziumkarbonat, CaCO_3 , in Ätzkalk, CaO , und Kohlendioxyd, CO_2 , zerlegt wird. Dieser Prozeß ist von Debray¹⁾ untersucht worden. Wir haben hier ein heterogenes Gleichgewicht mit zwei festen Phasen (CaCO_3 und CaO), und einer gasförmigen Phase (CO_2). Das Gleichgewicht in einem homogenen System nennt man gewöhnlich ein homogenes Gleichgewicht, die entsprechende Bezeichnung für das Gleichgewicht in einem heterogenen System ist heterogenes Gleichgewicht. Die homogenen Teile eines heterogenen Systems heißen nach Gibbs die Phasen dieses Systems. Beim Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser und Wasserdampf bei 0° C sind drei Phasen vorhanden, eine feste — Eis —, eine flüssige — Wasser — und eine gasförmige — Wasserdampf. Bei der CaCO_3 -Spaltung besteht die Gasphase aus nur einer Art von Molekülen, ebenso wie bei der Verdampfung einer Flüssigkeit, z. B. Wasser. Für solche Fälle verlangt die Thermodynamik, daß bei gegebener Temperatur der Druck des Gases (hier CO_2) einen bestimmten Wert hat. Bei 440° C ist dieser Druck p unmerklich, bei 610° C erreicht er 4,6 cm, bei 745° C 28,9 bei 865° C 133,3 cm Hg (nach Le Chatelier). Die Thermodynamik lehrt, daß hier

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{W}{1,99 T^2}$$

wo W die Dissoziationswärme ist und T die absolute Temperatur. Diese letzte Formel ist eine Abart der van't Hoff'schen (S. 156). Eine Berechnung von W aus den Dissoziations-Spannungen bei 745° C und 865° C mit Hilfe dieser Formel ergibt $W = 29\,300$ cal. (29750 cal. nach Debrays Daten) in sehr guter Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werte von 30800 cal. (nach Favre und Silbermann).

Die genauesten Messungen dieses Vorgangs rühren von Zavrieff²⁾ her, der folgende „Dissoziationsdrucke“ p (in mm Quecksilber) bei der nebenbeschriebenen Temperatur t (in ° C) gefunden hat,

¹⁾ Debray, C. r. 64, 608, 1867. Vgl. Le Chatelier, C. r. 102, 1243, 1886.

²⁾ Zavrieff, Compt. rend. 145, 428, 1907.

t =	725	815	840	870	892	910	926
p =	67	230	342	500	626	759	1022

was einen W-Wert gleich 32100 cal. ergibt in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert.

In ähnlicher Weise wurde der Dissoziationsdruck des Bariumkarbonats von Isambert (1878) und von Finkelstein¹⁾ bestimmt. Hierbei zeigte es sich, daß das Bariumkarbonat in Kohlensäure und basisches Karbonat zerfällt. Die Werte waren:

t =	915	995	1070	1120	1195	1255	1350
p =	0,4	2,4	10,0	24,4	82,8	182	750.

Daraus berechnet sich die Zersetzungswärme von 2BaCO_3 in $\text{BaO} + \text{BaCO}_3 + \text{CO}_2$ zu 65300 cal. In ähnlicher Weise wurde die Dissoziationswärme des basischen Bariumkarbonats ($\text{BaO} \cdot \text{BaCO}_3$) in Bariumoxyd und Kohlensäure zu 61100 cal. (bei $t=1020$ war für das basische Karbonat $p=2$, bei $t=1120$, $p=10,2$, bei $t=1250$, $p=68,5$). Aus diesen beiden Gleichungen folgt, daß die Dissoziationswärme des BaCO_3 in $\text{BaO} + \text{CO}_2$ gleich 63200 cal. ist, während nach Thomsen bei 18°C diese Wärme 62200 cal. beträgt, eine ganz genügende Übereinstimmung. Eine große Anzahl von Messungen über den Dissoziationsdruck von Hydraten und Karbonaten der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle hat J. Johnston²⁾ ausgeführt. Meistens war die Übereinstimmung der aus diesen Daten berechneten Dissoziationswärmen und den von Thomsen bei 18°C bestimmten befriedigend. In manchen Fällen ist die Übereinstimmung nicht so gut, was vielleicht darauf beruhen kann, daß der Zerfall wie beim Bariumkarbonat stufenweise vor sich geht, während Thomsens Messungen für den vollständigen Zerfall gelten.

Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, verhält sich die Auflösung eines Körpers in einer Flüssigkeit wie die Verdampfung. Aus diesem Grund können wir die van't Hoff'sche Gleichung auf die Löslichkeit eines Körpers verwenden, nur ist hier die Gleichgewichtskonstante K der Gleichung durch die Löslichkeit zu ersetzen. Diese Gleichung ist auch von van't Hoff³⁾ geprüft worden. Ich gebe unten den Teil seiner Tabelle, welcher sich auf Körper bezieht, die in Lösung nicht in nennenswertem Grade (elektrolytisch) zersetzt sind — nur in diesem Fall gilt nämlich die einfache Formel:

¹⁾ A. Finkelstein, Ber. d. deutschen chem. Ges. 39, 1585, 1906.

²⁾ J. Johnston, Zeitschr. f. phys. Ch. 62, 330, 1908.

³⁾ van't Hoff, Vetenskapsakademiens Handlingar 21, No. 17, 38 1885. Neudruck in Ostwalds Klassiker No. 10, S. 56, 1900. Archives néerlandaises 20, 55, 1885, Ostwalds Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl. 1, 1058, 1891.

	Löslichkeit in Prozenten		Lösungswärme W	
			ber.	beob.
Bernsteinsäure	2,88 bei 0°	4,22 bei 8,5°	6,9	6,7
Salizylsäure	0,16 „ 12,5	2,44 „ 81	8,0	8,5
Benzoësäure	0,182 „ 4,5	2,19 „ 75	6,8	6,5
Amylalkohol	4,23 „ 0	2,99 „ 18	— 3,0	— 2,8
Anilin	3,11 „ 16	3,58 „ 55	0,7	0,1
Phenol	7,12 „ 1	10,2 „ 45	1,4	2,1
Mannit	15,8 „ 17,5	18,5 „ 23	4,9	4,6
Quecksilberchlorid	6,57 „ 10	11,84 „ 50	2,7	3,0
Borsäure	1,95 „ 0	2,92 „ 12	5,2	5,6

Die Wärmemenge ist in Kilogrammkalorien pro Mol angegeben. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ganz befriedigend, besonders da die beobachtete Lösungswärme sich auf eine sehr verdünnte Lösung bezieht, die berechnete aber die in fast gesättigter Lösung angibt.

Genau ebenso verhalten sich die sogenannten „molekularen“ Verbindungen von Salzen mit Wasser oder Ammoniak. Debray¹⁾ untersuchte z. B. den Dampfdruck von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Dieser Druck blieb konstant, solange mehr Wasser zugegen war als der Formel $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wenn die Wassermenge unter diese Grenze sank, so war der Druck viel geringer. Na_2HPO_4 kristallisiert bei niedriger Temperatur mit $12\text{H}_2\text{O}$, bei hoher mit $7\text{H}_2\text{O}$. Folgende Tabelle enthält die Wasserdampfdrucke:

Temperatur	— 12,3	16,3	20,7	24,9	31,5	36,4	40,0
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7$ bis $12\text{H}_2\text{O}$ a =	7,4	9,9	14,1	18,2	30,2		
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0$ bis $7\text{H}_2\text{O}$ b =	4,8	6,9	9,4	12,9	21,3	30,5	41,2
Wasser c =	10,64	13,77	18,13	23,38	34,33	45,13	54,86
a =	0,71	0,72	0,78	0,78	0,88		
b =	0,46	0,50	0,52	0,55	0,62	0,68	0,75
c =							

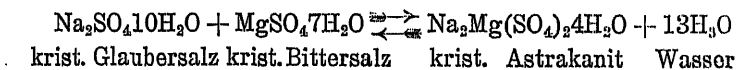
Wenn ein wasserhaltiger Salzkristall einen höheren Dampfdruck besitzt, als die Wasserdampfspannung in der umgebenden Atmosphäre beträgt, so verliert er sein Kristallwasser; man sagt dann, er verwittert. Andererseits, wenn der Dampfdruck in der Atmosphäre größer ist als derjenige der gesättigten Lösung des Salzes, so nimmt das Salz Wasser aus der Luft auf und löst sich darin; solche Salze nennt man zerfließlich.

¹⁾ Debray, C. r. 66, 194, 1868.

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, wachsen die relativen Dampfspannungswerte der beiden Salze $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, verglichen mit dem des reinen Wassers, stetig mit der Temperatur. Bei etwa 52°C würde $\frac{a}{c}$ den Wert 1 erreichen und bei etwa 65°C würde $\frac{b}{c}$ ihn erreichen. Bei höheren Temperaturen würden $\frac{a}{c}$ (von 52° an) und $\frac{b}{c}$ (von 65° an) größer als 1 sein, d. h. die Salze hätten eine größere Dampfspannung als Wasser. Brächten wir daher bei Temperaturen über 52° einen $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Kristall und einen Wassertropfen nahe aneinander, aber ohne daß sie sich berührten, so würde Wasser vom Kristall, wo sein Dampfdruck größer ist, hinüber zum Wassertropfen destillieren, wo er niedriger ist. Mit anderen Worten, die Kristalle $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wären über 52°C nicht mehr stabil, sondern müßten unter Wasserverlust in $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ übergehen. (In Wirklichkeit schmelzen sie schon bei 35°C nach Tilden.) Ebenso sind die Kristalle des Salzes $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nur bis 65°C beständig, während oberhalb dieser Temperatur nur das wasserfreie Na_2HPO_4 stabil ist.

Dies ist eine allgemeine Eigentümlichkeit der kristallwasserhaltigen Salze. Bei Temperatursteigerung geben sie Feuchtigkeit ab und gehen in Verbindungen mit weniger Kristallwasser über, bis schließlich das wasserfreie Salz zurückbleibt. Manchmal wird dieser einfache Vorgang dadurch komplizierter, daß die Kristalle schmelzen.

Dies ist nur ein besonderer Fall des Gleichgewichts in „kondensierten Systemen“. So bezeichnet van't Hoff Systeme, in denen Lösungen oder Gasgemische nur eine unbedeutende Rolle spielen. Ein solches System ist:



Dieses System hat bei $21,5^\circ \text{C}$ einen sogenannten Übergangspunkt. Unterhalb dieser Temperatur können Glaubersalz und Bittersalz neben ihrer gesättigten Lösung in Wasser zugleich existieren, bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in Astrakanit und Wasser.

Das einfachste solche kondensierte System ist das Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis. Eis ist unterhalb 0°C stabil, flüssiges Wasser oberhalb dieser Temperatur, beides bei gewöhnlichem Druck. Daraus schließen wir, daß bei Temperaturen unter 0°C der Dampfdruck über Eis niedriger ist als über Wasser, und daß bei höheren Temperaturen das Gegenteil eintreten müßte — was aber nicht nachgeprüft werden kann, da es uns nicht gelungen ist, was Carnelley einst erreicht zu haben glaubte, Eis über 0°C zu erwärmen. Folgende Zahlen geben den Dampfdruck über

Eis und über flüssigem Wasser unter 0° C nach Juhlines, Marvins und Regnaults Messungen¹⁾:

über Eis					über Wasser						
Temp.	— 30	— 20	— 10	0	— 20	— 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40 °C
Druck	0,292	0,787	1,974	4,579	0,960	2,159	4,579	9,179	17,406	31,55	54,91 mm.
W ₁ : 18	672	673	666		W: 18	595	† 595	592	585	582	580 cal.

Nun haben wir für den Dampfdruck p_1 über Eis:

$$\frac{d \ln p_1}{dt} = \frac{W_1}{1,99T^2}$$

ln bedeutet den natürlichen Logarithmus. Ebenso gilt für den Dampfdruck p über Wasser

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{W}{1,99T^2}$$

wo W_1 und W die Verdampfungswärme eines Grammoleküls (18 g) Eis resp. Wasser ist. $W:18$ ist hiernach 595 cal. bei 0° und 583 cal. bei 18°, während Winkelmann 589,5 cal., Dieterici 596,8 cal. bei 0°, Thomsen 579 cal. bei 18° experimentell gefunden haben.

$$\frac{d \ln \frac{p_1}{p}}{dt} = \frac{W_1 - W}{1,99T^2} = \frac{Q}{1,99T^2}$$

wo $Q = W_1 - W$ die Differenz der Verdampfungswärme von Eis und Wasser ist. Diese Differenz ist offenbar gleich der latenten Schmelzwärme des Eises, denn wir können das Eis auf die Weise verdampfen, daß wir es erst schmelzen und dann das Wasser verdampfen. Die Zahlen von Juhlin stimmen sehr gut mit dieser Theorie. Sie geben für eine Temperatur von -10°C $Q = 664 - 598 = 75$ cal., während verschiedene Experimentatoren den Wert Q kalorimetrisch zu 79,7 cal. bei 0° und zu 75 cal. bei -10°C gefunden haben.

Ebenso erhalten wir bei dem Salz $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ für die Verbindungswärme Q , entwickelt bei der Vereinigung von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ mit einem Molekül Wasser, die Beziehung (vgl. S. 161):

$$\frac{Q}{1,99T^2} = \frac{d \ln \frac{a}{c}}{dt}$$

Die Verbindungswärme Q , die bei der Vereinigung von Na_2HPO_4 mit einem Molekül Wasser entwickelt wird, ist gegeben durch

$$\frac{Q_1}{1,99T^2} = \frac{d \ln \frac{b}{c}}{dt}$$

Wir finden so $Q = 1575$ cal. und $Q_1 = 3105$ cal.

¹⁾ Vgl. Schoel, Verh. phys. Ges. 7, 391, 1905.

Neuere Bestimmungen von Frowein¹⁾ geben den berechneten Wert $Q = 2240$. Thomsen hat $Q = 2238$, $Q_1 = 3015$ cal. gefunden. Die Übereinstimmung ist als eine sehr gute zu bezeichnen.

Das Verhalten eines mit Ammoniak verbundenen Salzes mag durch die Untersuchungen von Isambert²⁾ über den Dampfdruck von $\text{AgCl}3\text{NH}_3$ erläutert werden. Sie ergaben:

Temperatur	0,3	12,9	18,8	22,6	25,3	27,9	31,0	34,2	48,5	57,0 °C.
Druck des NH_3	300	500	700	900	1100	1300	1500	1713	2414	4880 mm.

Die oben erwähnten Daten von Jarry³⁾ ergeben Q -Werte gleich 5824 bzw. 4082 cal. für die Dissoziation von $\text{AgCl}3\text{NH}_3$ und $2\text{AgCl}3\text{NH}_3$. Diese Daten sind:

für $\text{AgCl}3\text{NH}_3$		für $2\text{AgCl}3\text{NH}_3$	
t	p	t	p
— 16	61 mm	0	12 mm
0	262	9,4	20
8	444	13	26
12,6	584	20	50
15	667	28	84
18	788	36,8	150
24	1090	41,5	202

Eine große Zahl solcher Verbindungen eines Salzes mit Wasser oder Ammoniak sind von Horstmann, Wiedemann, Pareau, Lescoeur, Müller-Erbach, van't Hoff und seinen Schülern untersucht worden.

Hier berühren wir die schwierige Frage, wie die Moleküle des Ammoniaks oder Wassers in diesen Komplexen gebunden sind. (Vgl. S. 91.) Untersuchungen der Leitfähigkeit solcher Komplexe in Lösung, wie sie besonders Werner und Miolati⁴⁾ angestellt haben, scheinen zu beweisen, daß das Ammoniak an das positive Ion gebunden ist. Dies kann dann als ein Ammonium-Derivat angesehen werden.

Wir haben schon einige Fälle des heterogenen Gleichgewichtes betrachtet, bei denen die Stoffe in mehreren Phasen auftreten. Der einfachste Fall solch eines heterogenen Gleichgewichtes ist das zwischen Eis, Wasser und dem darüber befindlichen Wasserdampf von 4,6 mm Druck bei 0° C

¹⁾ Frowein, Z. f. phys. Ch. 1, 362, 1887.

²⁾ Isambert, C. r. 66, 1259, 1868.

³⁾ vgl. S. 74.

⁴⁾ Werner u. Miolati, Z. f. phys. Ch. 12, 35, 1893. 14, 506, 1894. 21, 225, 1896.

bestehende. Hier bestehen drei Phasen, eine feste (Eis), eine flüssige (Wasser) und eine gasförmige (Dampf). Hierfür hat Gibbs seine Phasenregel aufgestellt: n verschiedene Stoffe, (chemische Körper, einfache oder zusammengesetzte) können $n + 2$ Phasen bilden, die nur an einem einzigen Punkt, d. h. bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur, zusammen existieren können. Diese Regel läßt sich leicht auf folgende Weise ableiten: ein Gas hat die Zustandsgleichung $p = RTc$, die die Beziehungen zwischen seinem Druck p , seiner Temperatur T und seiner Konzentration c ausdrückt. Ebenso haben die Flüssigkeit und der feste Körper ihre Zustandsgleichungen, wenn auch die Gleichungen hier weniger einfach lauten. Wenn die drei Wasser-Phasen nebeneinander existieren, so müssen alle drei Gleichungen erfüllt sein, in die nur drei unabhängige unbekannte Größen eingehen, nämlich der Druck p , die Temperatur T und die Konzentration c von Dampf, Wasser oder Eis. Diese drei Konzentrationen sind nicht unabhängig voneinander, sondern sobald eine bekannt ist, sind auch die beiden anderen bestimmt. Daher gibt es nur einen Punkt, an dem die drei Phasen koexistieren können, nämlich 0°C und 4,6 mm Druck.

Wenn wir nur zwei Phasen, z. B. Wasser und Dampf, zugegen haben, können wir der einen Variablen jeden Wert erteilen, dann aber sind die beiden anderen gleichfalls festgelegt. So ist bei gegebener Temperatur der Dampfdruck gegeben und die Dichten des Dampfes und Wassers haben gleichfalls eindeutig bestimmte Werte. Bei einer einzigen Phase, z. B. Wasserdampf, können zwei Variable willkürlich bestimmt werden, z. B. Temperatur und Druck, die dritte Variable, die Konzentration, ist dann aber festgelegt. Ihren Wert können wir aus der Zustandsgleichung berechnen.

Die Beziehung zwischen der Konzentration eines Stoffes, z. B. des Wassers, in einer Phase, z. B. der Flüssigkeit- und seiner Konzentration in einer zweiten Phase, z. B. dem Dampf, ergibt sich aus einer Gleichung über die Arbeit, die notwendig ist, um eine kleine Menge Wasser aus der einen Phase in die andere zu überführen. Diese Arbeit hängt von der Konzentration ab und wird im Gleichgewicht null.

Wenden wir dieselben Überlegungen auf zwei Stoffe an ($n = 2$), z. B. Chlornatrium und Wasser, so haben wir vier unabhängige Veränderliche, nämlich Temperatur, Druck, und die Konzentration jedes der beiden Stoffe in einer der Phasen. Es gilt wieder die Bedingung, daß sich aus der bekannten Konzentration eines Stoffes in einer Phase, z. B. des Salzes in der Flüssigkeit, seine Konzentration in allen Phasen ableiten läßt. $n + 2$ Phasen können nebeneinander existieren, aber nur bei einer Temperatur, hier $-21,3^{\circ} \text{C}$. Die vier Phasen sind hier Wasserdampf von 0,73 mm Druck, eine Flüssigkeit, die aus 36 Gewichtsteilen Salz und

100 Teilen Wasser besteht, festes Eis und feste Chlornatriumkristalle, $\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Wenn die Zahl der Phasen vermindert wird, wenn z. B. das feste Salz verschwindet, so ist es möglich, eine der Veränderlichen willkürlich zu wählen, z. B. die Temperatur (zwischen 0° und $-21,3^\circ \text{C}$), dann aber haben die anderen Variablen bestimmte Größen, die Zusammensetzung der Lösung also und der Druck des gesättigten Dampfes können nur einen einzigen Wert haben. Wenn nur zwei Phasen da sind, z. B. die flüssige und die gasförmige, so können wir zwei Variable, z. B. Temperatur und Konzentration, willkürlich wählen, wodurch dann die beiden anderen, der Druck des Dampfes und seine Konzentration, festgesetzt sind.

Die Gibbssche Phasenregel ist von großem Werte, wenn es sich darum handelt, die Anzahl möglicher Kombinationen zwischen einer beliebigen Anzahl von Stoffen bei gegebenen äußeren Umständen herauszufinden. Die umfassendsten Untersuchungen über die Folgerungen aus der Phasenregel verdanken wir B. Roozeboom und seinen Schülern, besonders Schreinemakers. Roozeboom hat darüber eine sehr verdienstvolle Monographie¹⁾ geschrieben. van't Hoff hat die Phasenregel in großem Maßstab bei seinen umfassenden Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen angewendet. Auch in der Metallographie hat die Phasenregel vorzügliche Dienste geleistet.

12. Kapitel: Der osmotische Druck. Allgemeine Gesetze der gelösten Stoffe.

Im Jahre 1883 führte ich eine Untersuchung über die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte aus²⁾, die mich zu dem Schluß führte, daß nicht alle Moleküle eines Elektrolyten den elektrischen Strom leiten. Die Moleküle wurden daher in zwei Klassen geteilt, aktive und nicht aktive. Es wurde angenommen, daß bei hoher Verdünnung alle Moleküle in den aktiven Zustand übergehen. Das Maß für die Zahl der elektrisch aktiven Moleküle in der Lösung (einer Säure z. B.) war die Leitfähigkeit.

Nun war die Reihenfolge verschiedener Säuren bezüglich ihrer Stärke, ihrer Fähigkeit also einander aus ihren Salzen zu verdrängen, aus thermo-

¹⁾ Bakhuiz Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, 2 Teile. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1901 u. 1904.

²⁾ Arrhenius, Bihang till Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar 8, No. 13 u. 14 (1884). Ostwalds Klassiker No. 160, 1907.

chemischen Messungen bekannt. Diese Reihenfolge war ganz die gleiche wie die der Leitfähigkeit in äquivalenten Lösungen. Diese Übereinstimmung führte mich zu der Annahme, daß chemisch aktive Moleküle identisch mit elektrisch aktiven sind, und daß die Leitfähigkeit der Säuren daher als ein Maß ihrer Stärke betrachtet werden kann. Weiter wurde geschlossen, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion, die von verschiedenen Säuren hervorgebracht wird, der Leitfähigkeit der betreffenden Säure proportional ist. Ich hatte sehr wenige Zahlen, an denen ich dieses Gesetz experimentell bestätigen konnte, aber Ostwald unterzog es bald darauf einer Prüfung an Hand seines reichen Materials an Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit, das er durch Messungen der Leitfähigkeit der angewandten Säuren vervollständigte. Seine Untersuchung ergab eine vollständige Bestätigung des Gesetzes¹⁾.

Allgemein gesprochen scheint ein gewisser Parallelismus zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Aktivität zu bestehen. Gore²⁾ fand, daß reiner Chlorwasserstoff Oxide und Karbonate nicht merklich angreift, er ist auch nahezu ein Nichtleiter der Elektrizität. In denselben Zusammenhang kann die Tatsache gebracht werden, daß konzentrierte Schwefelsäure in Eisengefäßen transportiert werden kann, während verdünnte Schwefelsäure Eisen rasch angroißt.

Von den aktiven Molekülen der Elektrolyte wurde angenommen, daß sie den Molekülen entsprechen, die nach der Hypothese von Clausius ihre Ionen austauschen.

Im Jahre 1885 veröffentlichte van't Hoff³⁾ eine Abhandlung, die die Analogie des gasförmigen und gelösten Zustandes der Materie zum Gegenstand hatte. Vorher war bekannt, daß die Stoffe in sehr verdünnter Lösung Regelmäßigkeiten zeigen, die an das Verhalten der Gase erinnern. So finden wir einige allgemeine Bemerkungen in dieser Richtung in den Arbeiten von Horstmann und Jul. Thomsen. Aber van't Hoff war der erste, der klares Licht in diesen Gegenstand brachte.

Raoult⁴⁾ hatte gefunden, daß der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels, in dem verschiedene Stoffe gelöst sind, proportional der Anzahl der in 100 g des Lösungsmittels gelösten Moleküle erniedrigt wird. Er gab folgende Formel als Ausdruck der Erscheinung:

$$dt = 0,63n,$$

¹⁾ Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) 30, 93, 1884.

²⁾ Gore, J. pr. Ch. 97, 188, 1862.

³⁾ van't Hoff, Kongl. Svenska Vet. Akad. Handlingar 21, 1885. Neudruck in Ostwalds Klassiker No. 110, 1900, Archives Néerlandaises, 1885, Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 481, 1887.

⁴⁾ Raoult, C. r. 94, 1517. 95, 1030, 1882. A. ch. ph. (5) 28, 137, 1883.

wo Δt die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Celsiusgraden darstellt, und n die Anzahl Gramm-Moleküle ist, die in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind. Bei Wasser erhielt er keine gute Übereinstimmung zwischen seiner Gleichung und den Versuchen. Van't Hoff zeigte 1885, daß Raoult's Gleichung nicht richtig ist.

Weiter hatte Raoult¹⁾ gefunden, daß der Dampfdruck p eines Lösungsmittels auf p_1 sinkt, wenn ein Gramm-Molekül einer nicht flüchtigen Substanz in N Gramm-Molekülen des Lösungsmittels gelöst wird. Diese Größen sind durch folgendes einfaches Gesetz miteinander verbunden:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{N}$$

Dieses Gesetz erwies sich später als exakt; seine große Einfachheit hatte es ermöglicht, daß Raoult es auf rein experimentellem Wege fand.

Guldberg²⁾ hatte schon 1870 mit thermodynamischen Überlegungen die Beziehung zwischen der Erniedrigung der Dampfspannung und des Gefrierpunktes sowie der Erhöhung des Siedepunktes abgeleitet. Wenn Raoult Guldbergs Arbeit gekannt hätte, so wäre es ihm möglich gewesen, das richtige Gesetz für den Gefrierpunkt abzuleiten. Da er aber mit der vorausgegangenen theoretischen Forschung unbekannt war, stellte er nur fest, daß eine Proportionalität zwischen den zwei Erniedrigungen besteht. (1878). Später fand er auch eine Proportionalität zwischen diesen Erniedrigungen und der Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels, die durch die Auflösung einer nicht flüchtigen Substanz hervorgebracht wird.

Schließlich hatten die Pflanzen-Physiologen die Aufmerksamkeit auf die Fähigkeit der Zellen gelenkt, reines Wasser aus einer umgebenden schwachen Salzlösung aufzusaugen. Wenn die Lösung einen bestimmten Konzentrationsgrad erreicht, so tritt Gleichgewicht ein und kein Wasser wandert in die Zellen hinein. Die Lösung und der Zellinhalt werden dann als untereinander „isotonisch“ bezeichnet. Wenn die Lösung noch konzentrierter ist, so tritt Wasser aus der Zelle in die Lösung, das Protoplasma zieht sich zusammen und füllt die umgebende Zellwand nicht mehr aus (s. Fig. 19 A, B und C). Diese Erscheinungen können unter dem Mikroskop verfolgt werden, besonders gut wenn das Protoplasma mit einem Farbstoff wie z. B. Methylviolett gefärbt ist.

De Vries³⁾, der diese Vorgänge untersuchte, fand, daß eine bestimmte Zelle isotonisch mit Lösungen ist, die im Liter die gleiche Zahl

¹⁾ Raoult, C. r. 103, 1125, 1885. 104, 976 u. 1480, 1887.

²⁾ Guldberg, C. r. 70, 1349, 1870. Forhandlingar i Videnskabs-Selskabet. i Christiania 1870 11. Feb. u. 25. März S. 1—43. Neudruck in Ostwalds Klassiker. No. 139, S. 55 und 59. 1908.

³⁾ De Vries, Pringsheims Jahrb. 14, 427, 1884. Ztschr. f. phys. Ch. 2, 415, 1888.

von aus zwei einwertigen Ionen zusammengesetzten Molekülen, wie z. B. Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumchlorid oder Natriumnitrat enthalten. Lösungen von Rohrzucker oder Glycerin enthalten 1,7 mal mehr Moleküle als die Lösungen binärer Salze, die mit denselben Zellen isotonisch sind. Andererseits haben Salze wie CaCl_2 , MgCl_2 , K_2SO_4 in äquimolekularen Konzentrationen eine stärkere Wirkung als Salze vom Typus KCl . De Vries wies (1884) auf die Tatsache hin, daß Lösungen, die mit denselben Zellen isosmotisch sind, denselben Gefrierpunkt und Dampfdruck haben.

Donders und Hamburger¹⁾ machten ähnliche Untersuchungen mit roten Blutkörperchen, wie sie De Vries mit Pflanzenzellen angestellt

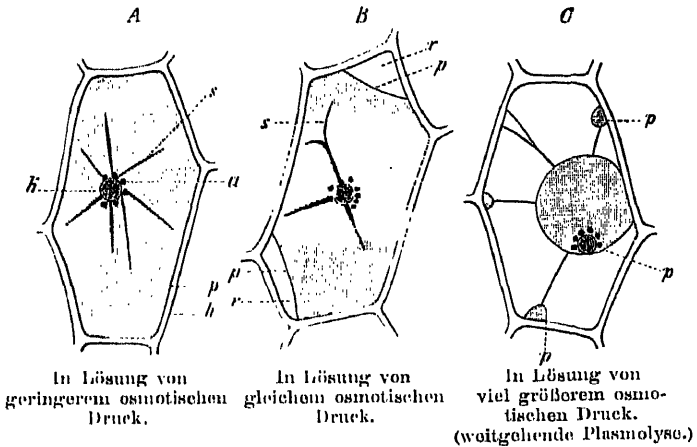


Fig. 19. Pflanzenzellen nach De Vries.

hatte. Wenn die Lösung, die die roten Blutkörperchen umspült, zu schwach ist, so geben sie ihren Farbstoff, das Hämoglobin, an die Lösung ab. Wenn sie zu stark ist, so schrumpfen die roten Blutkörperchen zusammen und sinken zu Boden. Auf diese Weise bestimmten Donders und Hamburger, welche Lösungen einander entsprechen und erhielten Resultate, die ganz mit denen von De Vries übereinstimmten.

Schon 1867 war es dem deutschen Physiologen Traube²⁾ gelungen, künstliche Zellen herzustellen, die die osmotischen Eigenschaften lebender Zellen besaßen. Er fand nämlich, an Membranen, die an der Grenze zweier Lösungen ausfallen, z. B. zwischen einer Leim- und einer Gerbsäure-, oder zwischen einer Eisenchlorid- und einer Ferrocyankaliumlösung, daß sie für Wasser durchlässig, für viele darin gelöste Stoffe, wie Ferro-

¹⁾ Donders und Hamburger, *Onderz. Physiol. Lab. Utrecht* (3) 9, 26.

²⁾ M. Traube, *Arch. f. Anatomie u. Physiologie* 1867, 87.

cyankalium und Chlorbarium undurchlässig sind. Diese Membranen waren recht wenig haltbar. Pfeffer⁴⁾ lagerte deshalb eine Membran von Ferrocyan kupfer in eine Tonzelle folgendermaßen ein: Er nahm einen porösen einseitig geschlossenen Tonzylinder und ließ ihn sich zunächst mit Wasser vollsaugen, bis alle Luft aus den Poren verdrängt war. Dann wurde er mit einer Lösung von Ferrocyan kalium gefüllt und in ein Bad von Kupfer sulfat gestellt. Die beiden Lösungen diffundierten langsam in die Wandung des Zylinders, und wo sie einander begegneten, fiel eine dünne Haut von kolloidalem Ferrocyan kupfer aus. Die Dicke dieser Haut nahm zu, wenn die beiden Lösungen längere Zeit aufeinander einwirkten.

Eine solche Zelle zeigt eine große Ähnlichkeit mit lebenden Zellen. Sie ist semipermeabel, d. h. sie läßt Wasser unbehindert durch, während Salze, Rohr zucker, Glyzerin usw., die in dem Wasser gelöst sind, die

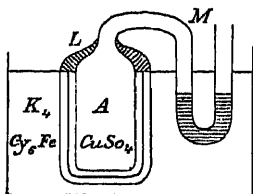


Fig. 20. Messungen des osmotischen Druckes nach Pfeffer.

Membran aus Ferrocyan kupfer nicht durchdringen können. Wenn die Zelle, mit Zuckerlösung gefüllt, in Wasser gestellt wird, so wird das Wasser langsam hineingesogen.

Pfeffer füllte die Zelle A (s. Fig. 20) mit der zu untersuchenden Lösung, schloß sie dann mit einem Deckel L, in den ein Manometer M eingepaßt war, und stellte sie in ein Wasserbad von konstanter Temperatur. Das Wasser drang in die Zelle ein und hob die Quecksilbersäule, die sich in dem Manometerrohr befand. Durch Zugießen von Quecksilber wurde der Druck solange vermehrt, bis ein Punkt erreicht war, bei dem kein Wasser mehr in die Zelle eintrat. Dieser Grenzdruck heißt der osmotische Druck der in der Zelle enthaltenen Lösung. Er hält der Tendenz des Wassers, einzudringen, das Gleichgewicht. Wenn er überschritten wird, so wird Wasser aus der Zelle hinausgepreßt.

Indem Pfeffer seine Zelle mit verschiedenen Lösungen von Rohr zucker füllte, beobachtete er die folgenden osmotischen Drucke bei 14° C.

Prozentgehalt an Zucker	c = 1	2	2,74	4	6
Osmotischer Druck	p = 535	1016	1513	2082	3075 mm Hg.
Quotient	$\frac{p}{c} = 535$	508	554	521	513

⁴⁾ Vgl. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Die Zahlen der letzten Zeile zeigen, daß der osmotische Druck der Konzentration der Lösung nahezu proportional ist, welchen Schluß Pfeffer aus seinen Versuchen zog.

Er machte auch Versuche mit anderen gelösten Stoffen, so mit Gummi arabicum, Dextrin, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat u. a. m. Für die Lösungen dieser letzten Substanz fand er folgende Werte des osmotischen Druckes:

Prozentgehalt an KNO_3	c = 0,80	1,43	3,33
Osmotischer Druck	p = 1304	2185	4368 mm Hg.
Quotient	p/c = 1630	1530	1330

In diesem Fall ist der Quotient nicht ganz konstant, sondern sinkt allmählich mit steigendem Druck. Wie Pfeffer zeigte, ist die Ursache davon die, daß die Semipermeabilität der Wand nicht ganz streng ist, besonders bei höherem Drucke. Das Salz durchdringt die Membran allmählich, wenn auch mit viel geringerer Geschwindigkeit als das Wasser. Dasselbe ist auch bei allen anderen solchen Membranen zu beobachten, die Membran aus Ferrocyan kupfer ist die beste von allen bisher dargestellten (Berlinerblau, gerbsaurer Leim u. a. m.).¹⁾

Weiter untersuchte Pfeffer den Einfluß der Temperatur auf die Größe des osmotischen Druckes. Er fand ihn langsam mit der Temperatur ansteigend, wie folgende Zahlen für einprozentige Rohrzuckerlösung zeigen:

Temperatur	6,8	13,5	14,2	22,0	32	36 ° C.
Osmotischer Druck, beobachtet	505	521	531	548	544	567 mm Hg.
„ „ berechnet	505	517	518	232	551	559 „ „

Die Zahlen der letzten Zeile sind unter der Annahme berechnet, daß der osmotische Druck proportional mit der absoluten Temperatur wächst. Die Daten sind zu wenig zahlreich und zu unsicher, um ein solches Gesetz sicherzustellen; der beobachtete Zuwachs zwischen 6,8 und 36° C ist 1,16mal größer als der berechnete.

Die Untersuchungen waren an diesem Punkt angelangt, als De Vries sich an van't Hoff mit der Frage wandte, was seine Meinung über die Natur des osmotischen Druckes wäre. Van't Hoff erkannte die Ähnlichkeit zwischen den Gesetzen des osmotischen Druckes und des Gasdruckes. Das Boylesche Gesetz besagt, daß der Gasdruck der Konzen-

¹⁾ Vgl. Morse u. Horn, Am. Ch. J. 26, 80, 1901. Berkeley u. Hartley, Proc. Roy. Soc. 73, 486, 1904. Phil. Trans. A. 206, 481, 1906. Morse, Fraser und Hopkins, Am. Ch. J. 36, 1, 1905, Morse und Morse, Am. Ch. J. 39, 667, 1908, Morse und Lovelace, Am. Ch. J. 40, 325, 1908. Morse u. Holland, Am. Ch. J. 40, 2, 1908, 41, 1, 1909. Morse u. Mears, Am. Ch. J. 40, 194 u. 266, 1808.

tration proportional ist, dasselbe Gesetz war von Pfeffer für den osmotischen Druck gültig gefunden worden, solange die Membran für die gelöste Substanz impermeabel war. Ferner wächst der Gasdruck proportional mit der absoluten Temperatur, und der osmotische Druck zeigt ein Anwachsen von derselben Größenordnung. Es blieb noch die Frage übrig, ob auch das Avogadro'sche Gesetz auf die osmotischen Erscheinungen anwendbar ist. Eine Rohrzuckerlösung, die ein Gramm Zucker in 99 g Wasser enthält, nimmt einen Raum von 99,7 cm³ ein und übt bei 6,8° C = 279,8° abs. einen Druck von 505 mm Hg aus. Eine Lösung eines Gramm-Moleküls = 342 g Rohrzucker in einem Liter ist 34,1 mal so konzentriert und müßte daher einen Druck von 17220 mm Hg = 61,5 · 279,8 haben. R ist daher hier 61,5, während es für Sauerstoff 62,37 ist (s. S. 121). Die Übereinstimmung ist so nahe, daß van't Hoff nach dieser Rechnung nicht zögerte, sein wichtiges Gesetz auszusprechen, das so lautet: Der osmotische Druck einer verdünnten Lösung, die eine bestimmte Menge Substanz gelöst enthält, ist genau so groß, wie der Gasdruck dieser Substanzmenge sein würde, wenn sie bei derselben Temperatur in demselben Volumen gasförmig verteilt wäre.

Was die Natur des osmotischen Drucks betrifft, so liegt es nahe anzunehmen, daß, wenn Wasser durch eine Membran geht, dagegen Rohrzucker nicht durchgelassen wird, dies darauf beruht, daß das Wasser in der Membran löslich ist, der Rohrzucker dagegen nicht. Hiervon ausgehend konstruierte Nernst¹⁾ eine halbdurchlässige Wand aus mit Wasser benetzter Tierblase und brachte auf die eine Seite derselben (wasserhaltigen) Äthyläther, auf die andere eine Benzollösung von Äthyläther. Der Äther ist in Wasser etwas löslich, Benzol dagegen fast unlöslich darin. Folglich wird der Äther durch die Membran zur Benzollösung hinwandern und daselbst eine Hebung des Niveaus, also einen osmotischen Druck erzeugen. Da Benzol in Wasser nicht vollkommen unlöslich ist, sieht man ein, daß diese Wand nicht vollkommen halbdurchlässig ist, ein sehr gewöhnlicher Fall. In seiner ersten Abhandlung scheint van't Hoff eine Anziehung zwischen dem gelösten Körper und Lösungsmittel als Ursache des osmotischen Druckes anzunehmen, in der Neuauflage vom Jahre 1900 bemerkt er, daß diese Annahme durch eine kinetische Anschauungsweise zu ersetzen wäre.²⁾

Da nun allgemein angenommen wird, daß der Gasdruck von den Molekularstößen hervorgerufen wird, so war es natürlich, dasselbe für den osmotischen Druck vorauszusetzen, besonders da in beiden Fällen dieselben Gesetze gelten. Diese Anschauung machte sich auch bald nach dem Erscheinen

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. 6, 37, 1890.

²⁾ van't Hoff, Ostwalds Klassiker No. 110, S. 12 und 92, Note 8a.

von van't Hoffs klassischer Arbeit geltend¹⁾ und erhielt die mächtige Stütze des Meisters der kinetischen Theorie, Boltzmanns.²⁾ van't Hoff hat sich wie erwähnt dieser Meinung angeschlossen. Sie wird jedoch häufig angegriffen. Nach dieser Annahme stoßen die Zuckermoleküle in einer einprozentigen Lösung R (siehe Fig. 21) gegen die halbdurchlässige Wand MM, die beispielsweise aus Ferrocyan kupfer in gebranntem Ton bestehen möge, und erzeugen dadurch einen Druck von $\frac{22,14}{34,2} \cdot 760 = 492$ mm Hg bei 0° C.

Dies weil das Molekulargewicht des Rohrzuckers 342 ist, also eine einprozentige Lösung 1 Mol in 34,2 l enthält. Bei 0° C übt ein Gas, das 1 Mol in 22,14 l enthält, einen Druck von 760 mm aus, folglich auch eine Rohrzuckerlösung, welche 342 gm Rohrzucker in 22,14 l enthält. Aus dem Boyleschen Gesetz, wonach der Druck der Konzentration proportional ist, folgt, daß eine einprozentige Zuckerlösung, welche also 10 Gramm in 1 l enthält, den oben angegeben osmotischen Druck von 492 mm Hg bei 0° C ausübt. Es stehe von Anfang das Wasser W bis zum Niveau OO sowohl im äußeren wie im inneren Gefäß der Figur, so ist der Druck (wenn man von dem geringen Unterschied in der Dichte der einprozentigen Lösung und des Wassers absieht) auf beiden Seiten der Membran MM gleich, die als äußerst dünn angenommen wird. Es übt also das Wasser einen 492 mm geringeren Druck auf die Unterseite von MM aus, als auf der Oberseite, wo es ja auch verdünnter ist. Dadurch wird es hindurchgetrieben, bis der Wasserdruck auf beiden Seiten von MM gleich ist. Es sei dabei die Steighöhe der Lösung im inneren Gefäß h mm über OO. Dann gleicht der Überdruck dem Druck der Rohrzuckermoleküle und auch den Druck einer Wassersäule von der Höhe h. h ist also gleich $492 \cdot 13,6 = 6690$ mm.

Aber van't Hoff zeigte auch, wie die Gesetze der anderen Erscheinungen mit dem osmotischen Drucke zusammenhängen, und wie man ihn aus der Erniedrigung des Dampfdrucks und des Gefrierpunkts berechnen kann. Es sei³⁾ der Druck des Wasserdampfes bei OO gleich p, der Dampfdruck der Lösung (bei h) gleich p—f, also die relative Dampfdruckerniedrigung f/p. Denken wir uns in der Figur 21 eine Glocke über das äußere Gefäß gestülpt und die Luft ausgepumpt, so daß nur Wasserdampf in der Glocke sich befindet. Dann muß der Dampfdruck p—f über der Lösung bei h genau gleich dem Dampfdruck außerhalb des Steigrohres auf derselben Höhe sein, sonst könnte nicht Gleichgewicht obwalten, sondern Wasser würde nach der einen

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 632, 1887.

2) Boltzmann, Zeitschr. f. phys. Ch. 6, 474, 1890.

3) Die Ableitung findet sich in meinem Aufsatz Zeitschr. f. phys. Ch. 3, 113, 1889.

Richtung destillieren, der Druck auf MM auf der einen Seite, wohin das Wasser destilliert, zunehmen, auf der anderen abnehmen. Demzufolge würde das Wasser durch die Membran durchgetrieben werden und eine stetige Strömung ohne Zufuhr von Arbeit fortgehen, was nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie unmöglich ist. Von der Höhe h nimmt der Dampfdruck nach unten hin zu zufolge des Gewichts der zwischenliegenden Dampfschichten, genau wie der Druck in der Atmosphäre nach unten zunimmt. Das Volumen, das ein Mol = M Gramm Dampf des Lösungsmittels bei der Temperatur T und dem Druck p einnimmt, ist nach den Gasgesetzen $v = RT:p$. Das Gewicht einer Säule von 1 cm^2 Grundfläche und der Höhe $h \text{ cm}$,

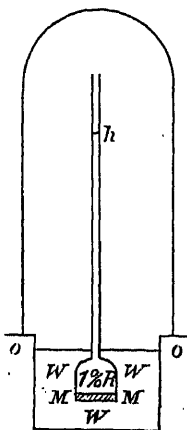


Fig. 31.

also von $h \text{ cm}$ ist offenbar $Mh:v = Mph:RT$ Gramm. Dies ist der Unterschied des Druckes f auf den Höhen h und O . Weiter ist der osmotische Druck (in g pr. cm^2) gleich der Höhe $h \cdot s$, wo s das spezifische Gewicht der Lösung ist, welches, da die Lösung sehr verdünnt ist, gleich dem spezifischen Gewicht des Lösungsmittels gesetzt werden möge. Nehmen wir nun an, daß 1 Mol. gelöster Körper auf N Mol. des Lösungsmittels kommt, und weiter das van't Hoff's Gesetz für den osmotischen Druck h_s der Lösung gilt, so ist $h_s \cdot w = RT$, wo w das Volumen ist, in welchem 1 Mol. vom gelösten Körper sich befindet. Dies ist N Mol. des Lösungsmittels, also NM Gramm, dem Volumen $w = NM:s$ entsprechend. (Bei der großen Verdünnung der Lösung können wir das Volumen des gelösten Körpers vernachlässigen.) Wir haben demnach $h_s \cdot NM:s = RT$ oder $h = RT:NM$. Wir fanden oben $f = Mph:RT$. Demnach haben wir aus beiden Gleichungen:

$$\frac{Mh}{RT} = \frac{f}{p} = \frac{1}{N}$$

Bei hohen Werten von f geht diese Formel in folgende allgemeinere Formel über (ln ist der natürliche Logarithmus):

$$\ln \frac{p-f}{p} = \frac{1}{N}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung f/p ist also gleich dem Verhältnis zwischen der Anzahl von gelösten Molekülen und Molekülen des Lösungsmittels. Es wird dabei vorausgesetzt, daß man mit dem Molekulargewicht M des Lösungsmittels in gesättigtem Dampfzustand bei der betreffenden Temperatur rechnet. Das Raoult'sche Gesetz der Dampfdruckverminderung erwies sich demnach als exakt, für die Erniedrigung des Gefrierpunktes dagegen wurde die Gleichung von Raoult durch den folgenden korrekteren Ausdruck ersetzt:

$$dT = \frac{1,99 T^2}{100 W} n$$

wo dT die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist, T die absolute Temperatur, W die Schmelzwärme von einem Gramm Lösungsmittel und n die Zahl der Gramm-Moleküle der Substanz, die in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind. Eykman¹⁾ zeigte mittels direkter Versuche, daß die van't Hoff'sche Gleichung mit der Erfahrung übereinstimmt, während die Raoult'sche oft falsche Resultate gibt. (Vgl. S. 177.) Da nach van't Hoff's Gesetz die Löslichkeit vollkommen dem Dampfdruck entspricht, so kann man die Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz von einem unlöslichen Körper nach derselben Formel wie die Dampfdruckerniedrigung berechnen und aus Messungen der Löslichkeitserniedrigung Molekulargewichte bestimmen. Nernst²⁾ benutzte dies Prinzip in folgender Weise. Er nahm Äther und Wasser, welche miteinander umgerührt wurden. Dabei löste sich etwas Äther, l , im Wasser. Nachher setzte er eine bestimmte Menge eines in Äther leicht, in Wasser nicht, löslichen Körpers, wie Naphtalin hinzu, und rührte die Flüssigkeit wieder kräftig um. Die im Wasser gelöste Äthermenge ist demnach geringer l_1 . Der Quotient $(l-l_1):l$ ist dann gleich $n:N$, wo n die Anzahl der Mole des Naphtalins und N diejenige des Äthers in der ätherischen Lösung bedeuten. Die Löslichkeiten l und l_1 werden zweckmäßig aus dem Gefrierpunkt des unter dem Äther stehenden Wassers ermittelt. Auf diese Weise erhielt Nernst für Naphtalin in drei Bestimmungen das Molekulargewicht 128, 130 und 131 anstatt 128.

Die Erhöhung des Siedepunktes wird durch dieselbe Gleichung wie die Erniedrigung des Gefrierpunktes gegeben, nur bedeutet dann W die Verdampfungswärme von einem Gramm Lösungsmittel.

1) Eykman, Z. f. phys. Ch. 3, 203, 1889.

2) Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. 6, 16, 1890.

Mit Hilfe dieser Gleichung sind wir imstande, das Molekulargewicht aller Substanzen zu bestimmen, soweit sie in einer Flüssigkeit löslich sind, deren Gefrier- oder Siedepunkt im zugänglichen Temperaturgebiet liegt. Als Beispiel für die Gültigkeit der besprochenen Gesetze mögen die folgenden Zahlen angeführt werden. Es beträgt die relative Dampfdruckverminderung l des Äthyläthers (Molekular-Gewicht = 74) bei Lösung eines Mols = M Gramm einer Substanz in 1000 g Äther nach der Theorie = 0,074. Raoult fand:

Gelöste Körper	Formel	M	l
Perchloräthan	C_2Cl_6	237	0,071
Methylsalizylat	$C_8H_8O_3$	152	0,071
Methylazokuminat	$C_{22}H_{26}O_4N_2$	382	0,068
Cyansäure	$CNOH$	43	0,070
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	0,071
Trichloressigsäure	$C_2HO_2Cl_3$	163,5	0,071
Benzaldehyd	C_7H_6O	106	0,072
Kapryllalkohol	$C_8H_{18}O$	130	0,073
Cyanamid	CN_2H_2	42	0,074
Anilin	C_6H_7N	93	0,071
Quecksilberdiäthyl	$C_4H_{10}Hg$	258	0,068
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	228,5	0,067

Der Durchschnittswert ist 0,071, in recht guter Übereinstimmung mit dem theoretischen. Solche Durchschnittswerte, berechnet nach Raoult für verschiedene Lösungsmittel sind in folgender Tabelle gegeben. Ein Mol war in hundert Molen des Lösungsmittels gelöst; der theoretische Wert ist demnach 0,0100.

Lösungsmittel	l	Lösungsmittel	l
Wasser	0,0102	Jodmethyl	0,0105
Phosphortrichlorid	0,0108	Brommethyl	0,0109
Schwefelkohlenstoff	0,0105	Äthyläther	0,0096
Tetrachlorkohlenstoff	0,0105	Azeton	0,0101
Chloroform	0,0109	Methylalkohol	0,0103
Amylen	0,0106	Äthylalkohol	0,0101
Benzol	0,0106	Essigsäure	0,0163

Die Abweichungen überschreiten nicht die experimentellen Fehler, ausgenommen bei Essigsäure als Lösungsmittel. Aber diese Ausnahme bestätigt die Regel, denn das Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfzustand bei der Versuchstemperatur ist 1,62mal so groß, als es sich aus der chemischen

Formel berechnet, und die Theorie fordert, daß die molekulare Erniedrigung im selben Verhältnis wächst (vgl. S. 175).

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte der molekularen Siedepunkterhöhung R , die ein Mol einer Substanz, gelöst in 100 g Lösungsmittel, hervorruft. Lösungen von Salzen und organischen Säuren sind dabei nicht berücksichtigt.

	R beob.	Grenzen	R berechn.
Wasser	5,0	4,8—5,3	5,2
Essigsäure	24,9	24,7—25,0	25,3
Äthylalkohol	11,1	10,3—11,8	11,5
Chloroform	35,6	34,5—36,2	36,6
Benzol	25,5	24,4—27,2	26,7
Azeton		17—18	16,7
Äthyläther		21—22	21,1
Schwefelkohlenstoff		22—24	23,7
Äthylazetat		25—26	29,0

Die Salze geben eine zu große Erhöhung, wenn sie in Wasser, Säuren oder Alkohol gelöst sind. Dies beruht auf der elektrolytischen Dissoziation (vgl. das folgende Kapitel). Die organischen Säuren, in Chloroform, Benzol usw. gelöst, geben zu niedrige Zahlen. Man nimmt deshalb an, daß sie komplexe Moleküle bilden, ebenso wie im Gaszustand.

Was die molekulare Erniedrigung dT des Gefrierpunktes betrifft, so sind hierüber außerordentlich viele Messungen ausgeführt worden. Ich gebe einige Zahlen von Eykman, die die Überlegenheit des van't Hoff'schen Gesetzes über die Raoult'sche Regel zeigen. Die Werte, die nach diesen beiden Formeln berechnet sind, sind mit H und R bezeichnet und stehen hinter den beobachteten.

Lösungsmittel	dT beob.	dT (H)	dT (R)
Phenol	74	77	58,3
Naphtalin	69	69,4	79,4
p. Toluidin	51	49	66,3
Diphenylamin	88	98,6	104,8
Laurinsäure	44	45,2	124
Palmitinsäure	44	44,3	158,7
Wasser	17,7	18,6	11,3
Benzol	49,3	53	49,1

Die Zahl dT gibt die Gefrierpunktserniedrigung bei Auflösung eines Mols in 100 g Lösungsmittel.

Für diese Bestimmungen, die für die Chemie von höchstem Interesse sind, hat Beckmann¹⁾ besondere Formen von Apparaten konstruiert, die heute in jedem chemischen und physikalischen Laboratorium in Gebrauch sind. Durch Messung der Gefrier- und Siedepunkte sind viel mehr Molekulargewichte bestimmt worden, als mit Hilfe der Dampfdichte-Methode. Alle bestätigen das van't Hoff'sche Gesetz, ausgenommen die Elektrolyte und die sogenannten festen Lösungen, auf die wir noch zu sprechen kommen. Wir können heute sagen, daß das van't Hoff'sche Gesetz sich als gültig erwiesen hat, wo es auch angewendet worden ist, und daß es das allgemeinste Gesetz der Materie ist, das wir kennen.

Daß der Dampfdruck und der Gefrierpunkt innig mit dem osmotischen Druck zusammenhängen, kann man sich mit Hilfe der Tatsache klar machen, daß ein Vakuum oder Eis als semipermeable Membran betrachtet werden kann. Denn wenn eine Lösung und das reine Lösungsmittel in zwei Bechergläsern nebeneinanderstehen, darüber der gesättigte Dampf, so wird das Lösungsmittel, das im allgemeinen einen höheren Dampfdruck als die Lösung besitzt, zu dieser hinüber destillieren. Wenn der gelöste Körper nicht flüchtig ist, so ist der Raum über den beiden Flüssigkeiten eine semipermeable Membran, durch die das Lösungsmittel hindurchgehen kann, nicht aber der gelöste Stoff. Wenn die gelöste Substanz flüchtig ist, so ist der Raum nicht vollkommen semipermeabel, genau wie nach den Versuchen Pfeffers die Ferrocyan kupfer-Membran nicht vollständig impermeabel für das gelöste Kaliumnitrat ist.

Ebenso wollen wir uns vorstellen, daß ein Gefäß reines Wasser und eine wässrige Lösung, vielleicht von Chlornatrium, durch eine Eiswand getrennt enthalte. Wir geben jetzt dem Gefäß eine konstante Temperatur, die zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers und dem niedrigeren Gefrierpunkt der Lösung liegt. Dann friert das Wasser an der einen Seite der Eiswand an, während es auf der anderen Seite abschmilzt, so daß Wasser in die Lösung diffundiert. Durch geeignete Wahl der Temperatur können wir diesen Prozeß so regulieren, daß an der einen Seite ebensoviel Eis abschmilzt, wie an der anderen aus dem Wasser nachgeliefert wird. Man kann daher sagen, daß das Eis wie eine semipermeable Membran wirkt, die das Wasser durchläßt, aber die gelöste Substanz (NaCl) zurückhält.

Auch hier stoßen wir auf Fälle, in denen die feste Wand gefrorenen Lösungsmittels nicht völlig undurchlässig für den gelösten Stoff ist. Dies ist zu beobachten an Naphtalin als Lösungsmittel und β -Naphtol als gelöstem Stoff, oder an Zinn als Lösungsmittel und Antimon als gelöstem Stoff, oder

¹⁾ Beckmann, Z. f. phys. Ch. 2, 638, 1888.

an Benzol als Lösungsmittel und Jod als gelöstem Stoff. Das feste Lösungsmittel enthält dann die gelöste Substanz in homogener Mischung und das ganze kann als eine Lösung des gelösten Stoffes in dem festen Lösungsmittel aufgefaßt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus hat van't Hoff diese Gemische, die er „feste Lösungen“ genannt hat, betrachtet, und dieselben Gesetze wie für flüssige Lösungen für sie abgeleitet, so daß van't Hoff's Gesetz des osmotischen Druckes sich auf diese Fälle des festen Zustandes der Materie erstreckt.

Die einfachste Anwendung der Gasgesetze in diesem Fall bezieht sich auf den Nachweis, daß das Henrysche Verteilungsgesetz dabei gültig ist. Dieses Gesetz, welches besagt, daß ein Gas sich zwischen einer Flüssigkeit und einem darüber befindlichen Gasraum so verteilt, daß seine Konzentration im Gasraum in einem konstanten Verhältnis — dem sogenannten Teilungsverhältnis zu seiner Konzentration in der flüssigen Phase steht, ist von van't Hoff aus seinem Gesetz abgeleitet worden (l. c.). Auf Lösungen übertragen heißt dies, daß auch für zwei flüssige Phasen wie Äther und Wasser ein konstantes Teilungsverhältnis in bezug auf einen in beiden löslichen Körper besteht. Dies hatten Berthelot und Jungfleisch¹⁾ schon 1872 als in vielen Fällen richtig nachgewiesen, wie z. B. für die Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Äther und Wasser, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, worin c_1 die Konzentration der Bernsteinsäure im Äther, c_2 diejenige im Wasser bedeutet (die Konzentrationen sind wie im folgenden Beispiel in g pro 100 cc. angegeben).

c_1	0,24	0,70	1,21
c_2	0,046	0,13	0,22
$c_1 : c_2$	5,2	5,2	5,4

Dies gilt nur, solange die Moleküle in den beiden Lösungsmitteln von derselben Art sind. Benzoesäure z. B. löst sich in Wasser in Form von hauptsächlich einfachen Molekülen, in Benzol dagegen besteht es hauptsächlich aus Doppelmolekülen, wie aus Gefrierpunktsbestimmungen hervorgeht. In solchen Fällen kann man das Guldberg-Waagesche Gesetz anwenden. Sei also c_1 die Konzentration der Benzoesäure im Wasser, c_2 ihre Konzentration im damit in Berührung stehendem Benzol, so ist, nachdem aus zwei in Wasser gelösten Molekülen ein in Benzol gelöstes entsteht,

$$c_2 = Kc_1^2.$$

(Eigentlich gilt dies für die im Benzol gelösten doppelten und wenigen einfachen Moleküle, welche nach dem Henryschen Gesetz mit den einfachen

¹⁾ Berthelot u. Jungfleisch, Ann. d. ch. et d. phys. (4), 26, 396, 1872.

Molekülen im Wasser im Gleichgewicht stehen). Dies hat Nernst¹⁾ bestätigt, wie folgende auf diesen Fall bezügliche Tabelle zeigt.

c_1	0,150	0,195	0,289
c_2	2,42	4,12	9,70
$c_2:c_1^2$	108	108	116

Daß ein gelöster Körper in fester Lösung dieselbe Molekulargröße hat wie in flüssiger, kommt ebenfalls vor, wie folgendes Beispiel der Verteilung von Tiophen zwischen flüssigem (Konz. c_1) und festem (Konz. c_2) Benzol zeigt.²⁾

c_1	1,22	2,28	2,87	3,42	4,2	6,44	11,2	16,0
c_2	0,48	0,99	1,29	1,49	1,87	2,66	4,38	6,29
$c_2:c_1$	0,40	0,43	0,45	0,44	0,41	0,41	0,39	0,38.

Andere Fälle, wie die Verteilung von Äther zwischen Wasser und festem Naphtalin (Konzentrationen C_W und C_N) zeichnen sich dadurch aus, daß die Molekulargröße in den beiden Lösungen verschieden ist:

C_W	2,55	4,49	5,82	6,8	7,58	7,8
C_N	11,2	22,7	34,4	46,3	58,5	70,8
$C^2_W:C_N$	0,58	0,89	0,98	1,00	0,98	0,86

Der Umstand, daß $C^2_W:C_N$ von $C_W=4$ an fast konstant ist, deutet an, daß die Moleküle des Äthers im Naphtalin doppelt so groß sind, wie im Wasser, wo sie der einfachen Formel $C_4H_{10}O$ entsprechen. Die anfängliche Zunahme des Quotienten zeigt, daß, wie gewöhnlich in solchen Fällen, die Moleküle in verdünnter Lösung in Naphtalin nicht so stark assoziiert sind, und zwar hier in der verdünntesten Lösung zum größten Teil von derselben Art wie im Wasser sind.

van't Hoff³⁾ hat gezeigt, wie man aus der Kenntnis des Teilungsverhältnisses, falls die Moleküle in fester Lösung derselben Art sind wie in der Flüssigkeit, den Gefrierpunkt berechnen kann.

Die Isomorphie ist ein Fall von fester Lösung. Dabei können sich die beiden Bestandteile in allen Verhältnissen mischen z. B. $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $MgSO_4 + 7H_2O$, wie Alkohol und Wasser; oder sie können sich in zwei Phasen teilen, wie Äther und Wasser, z. B. $NaNO_3$ und $AgNO_3$. Diese Mischungen sind hexagonal zwischen 0 und 52,5 Proz. $NaNO_3$, rhombisch

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. 8, 110, 1901.

²⁾ Vgl. van't Hoff, Theorie der Lösungen, Ahrens' Sammlung chem. Vorträge 5, No. 1, 1900.

³⁾ van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Ch. 5, 322, 1890.

zwischen 99,2 und 100 Proz. NaNO_3 . Die Zwischenglieder fehlen. Wenn wie in diesem Falle die Endglieder verschiedene Krystallform besitzen, spricht man von Isodimorphie und nimmt an, daß z. B. im Mischkristall mit 52,5 Proz. NaNO_3 ein sonst unbekanntes hexagonales NaNO_3 eingeht. Diese Fragen sind eingehend von Retgers studiert.¹⁾ Das van't Hoff'sche Gesetz gilt auch für kristallinische Flüssigkeiten.²⁾

Eine treffliche Monographie der festen Lösungen ist von G. Bruni³⁾ geschrieben.

Wenn der gelöste Stoff eine meßbare Dampfspannung hat, so ist die totale Dampfspannung der Lösung größer als sie sein würde, wenn der Dampfdruck der gelösten Substanz unmerklich klein wäre. Wir messen die totale Dampfspannung, die beobachtete Dampfdruckerniedrigung ist daher kleiner, als sie sich aus dem Raoult'schen Gesetz berechnet. Wenn der gelöste Stoff eine im Vergleich mit dem Lösungsmittel hohe Dampfspannung hat, wie z. B. Alkohol, in Wasser gelöst, so kann es vorkommen, daß eine Zunahme des Dampfdrucks statt einer Abnahme beobachtet wird.

Die entsprechende Erscheinung beim Gefrieren einer Lösung ist die, daß ein Teil des gelösten Stoffes in fester Lösung mit ausfriert. Die beobachtete Gefrierpunkts-Erniedrigung ist dann kleiner als das van't Hoff'sche Gesetz verlangt, und manchmal kommt es vor, daß der Schmelzpunkt steigt, statt zu sinken.

Diese anscheinenden Ausnahmen von den Gesetzen von van't Hoff und Raoult sind also leicht zu erklären, haben aber wenig Bedeutung, verglichen mit den Abweichungen, die die Elektrolyte — Salze, starke Säuren und Basen — aufweisen. Sie alle geben eine größere Gefrierpunkts-Erniedrigung als sich nach dem van't Hoff'schen Gesetz berechnet. Weder die Annahme der Bildung von festen Lösungen, noch die Annahme, daß die Moleküle sich in der Lösung zu Komplexen zusammenlagern, vermag eine Erklärung zu geben, denn in beiden Fällen müßte die beobachtete Gefrierpunkts-Erniedrigung kleiner als die berechnete sein.

Aus dem Avogadro'schen Gesetz, das nach der kinetischen Theorie darauf beruht, daß alle Gasmoleküle bei einer gegebenen Temperatur zufolge von Zusammenstößen die gleiche mittlere lebendige Kraft, unabhängig von ihrer Zusammensetzung besitzen, wird man konsequenter

¹⁾ J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Ch. 3, 497, 4, 593, 1889, 5, 436, 6, 103, 1890, 8, 6, 1891, 9, 267 u. 385, 10, 529, 1892, 12, 583, 1893, 14, 1, 15, 529, 1894.

²⁾ Schenck und Schneider, Zeitschr. f. phys. Ch. 29, 546, 1899.

³⁾ Giuseppe Bruni, Über feste Lösungen Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Band 6, No. 12, 1901, Feste Lösungen und Isomorphismus. Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch. 1908.

Weise folgern, daß auch alle gelösten Moleküle in verdünnten Lösungen im Mittel genau dieselbe lebendige Kraft, wie die Gasmoleküle bei derselben Temperatur haben. Da die gelösten Moleküle mit denjenigen des Lösungsmittels zusammenstoßen und ihre lebendige Kraft mit diesen ausgleichen, so folgt weiter, daß alle Moleküle bei derselben Temperatur dieselbe mittlere Bewegungsenergie besitzen, welche der absoluten Temperatur proportional zunimmt. Dies gilt auch für feste Lösungen also für feste Körper überhaupt.

Wir wollen uns jetzt einem für die Bestimmung der Atomgewichte äußerst wichtigen Gesetze zuwenden, dem Dulong und Petitschen Gesetze, auf das durch die Annahme, daß alle Moleküle, auch diejenigen der festen Körper, eine gleiche Bewegungsenergie besitzen, Licht geworfen wird. Die beiden französischen Forscher, deren Namen das Gesetz trägt, haben (1819) gefunden, daß das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme — die sogenannte Atomwärme — für alle Elemente nahezu gleich ist, und etwa 6,4 beträgt. Einige auffallende Ausnahmen von dieser Regel, vor allem Kohlenstoff, Silizium und Beryllium, hat Weber¹⁾ näher untersucht und dabei für Kohle folgende Werte bei verschiedenen Temperaturen gefunden.

Temperatur ° C. C_p für Diamant. Temperatur ° C. C_p für Graphit.

— 50	0,0635	— 50	0,1138
+ 10	0,1128	+ 10	0,1604
85	0,1765	61	0,1990
250	0,3026	250	0,3250
606	0,4408	641	0,4454
985	0,4589	978	0,4670

Die spezifische Wärme steigt stark mit der Temperatur, aber anfangs viel schneller als später, so daß es scheint, als ob sie einem Grenzwerte — etwa 0,5 — sich näherte, welcher für beide Kohlenarten gleich ist. Die Atomwärme würde also für Diamant von etwa 0,75 bei —50 bis auf 6,0 und für Graphit von etwa 1,37 bei —50 auf 6,0 bei hoher Temperatur zunehmen. Ähnliche aber geringere Zunahmen kommen bei Bor, Silizium (nach Weber) und Beryllium (nach Nilson und Petterson²⁾) vor. Man könnte danach meinen, daß bei hoher Temperatur vielleicht die Atomwärme für alle Körper gleich würde. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, denn auch die Atomwärme anderer Körper nimmt mit der Temperatur beträchtlich

¹⁾ H. F. Weber, Poggend. Ann. 154, 367, 1875.

²⁾ Nilson und Petterson, Ber. d. deutschen chem. Ges. 13, 1451, 1880.

zu z. B. für Eisen von 5,7 bei 0° bis 7,2 bei 164°. Tilden¹⁾ hat auch nachgewiesen, daß wir keine äußeren Bedingungen werden finden können, unter welchen das Gesetz für alle Körper gilt. Kopp²⁾ hat eine Reihe von Atomwärmen berechnet, welche zur Berechnung von Molekularwärmen dienen können, insofern die Molekularwärme — $M c_p$ — gleich der Summe der Atomwärmen der in das Molekül eingehenden Atome ist. Aber auch diese Regelmäßigkeit ist ebenfalls nur annähernd richtig. Richarz³⁾ hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß die Atomwärme ungefähr doppelt so groß ist als die Atomwärme (2,985) der einatomigen Gase bei konstantem Volumen. Noch größer wird die Übereinstimmung, wenn man die Atomwärme bei konstantem Volumen der Elemente in festem Zustande betrachtet, denn diese ist um etwa 0,4 cal. niedriger als diejenige bei konstantem Druck. — Richarz hat auf diesem Umstand eine theoretische Ableitung der Dulong-Petitschen Regel begründet. Leider ist die Differenz der beiden Atomwärmen nicht in allen Fällen bekannt. Da aber die Atomwärme sich sehr stark mit der Temperatur ändert — Wigand⁴⁾ hat darüber sehr instructive Kurventafeln gezeichnet — so ist die Grundlage, worauf Richarz baut, sehr wenig fest.

Die mechanische Wärmetheorie führt, wie gesagt, zum Schluß, daß die Moleküle auch in festem Zustand dieselbe lebendige Kraft der Schwingungsbewegung besitzen wie im gasförmigen Zustande, und diese lebendige Kraft nimmt mit jedem Grad um 2,985 cal. zu. Dazu kommt noch die äußere und innere Arbeit bei der Erwärmung. Wenn nun Kohlenstoff bei — 50° eine Atomwärme von nur 0,75 besitzt, so müssen wir daraus schließen, daß wahrscheinlicherweise im Kohlenstoffmolekül im Diamant wenigstens vier Atome miteinander verbunden sind. Diese Zahl nimmt mit steigender Temperatur ab. Gerade die Elemente Schwefel und Phosphor, von denen man weiß, daß sie in Gasform aus stark zusammengesetzten Molekülen bestehen, die bei steigender Temperatur zerfallen, zeigen auch im festen Zustand eine mit steigender Temperatur stark zunehmende Atomwärme. Unter den allotropen Modifikationen haben diejenigen mit größerem spezifischen Gewicht eine niedrigere Atomwärme, wie man am Diamant (sp. G. 3,52) und Graphit (sp. G. 2,3) sehen kann.

¹⁾ Tilden, Transactions of the Chem. Soc. 87, 551, 1905.

²⁾ Kopp, Wiedemanns Annalen Suppl. 3, 1 und 289, 1864.

³⁾ Richarz, Wiedemanns Annalen 48, 708, 1893, 67, 704. 1899.

⁴⁾ Wigand, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Beförder. d. ges. Naturw. zu Marburg 1906, S. 185 und 196. Ann. d. Physik (4) 22, 99, 1907.

13. Kapitel; Elektrolytische Dissoziation.

Die gelösten Elektrolyte verhalten sich genau wie die Körper mit zu hohem Dampfdruck, z. B. NH_4Cl , deren Verhalten wir durch die Annahme erklärt hatten, daß sie bis zu einem bestimmten Grade dissoziiert sind. Wir könnten versuchen, ob sich nicht auch die Ausnahmen vom van't Hoff'schen Gesetze durch die Annahme einer partiellen Dissoziation erklären lassen. Wir haben gesehen, daß die Moleküle der Elektrolyte in zwei Arten, inaktive und aktive Moleküle, getrennt gedacht werden können, und daß die letzteren dadurch charakterisiert sind, daß sie ihre Ionen austauschen, was an die Erscheinung der Dissoziation erinnert. Es ist möglich, die Zahl der aktiven Moleküle in einer Lösung, z. B. der normalen Lösung von Chlornatrium, zu berechnen. Zu diesem Zweck vergleichen wir die Leitfähigkeit eines Gramms NaCl in dieser Lösung mit der Leitfähigkeit eines Gramms bei sehr hoher Verdünnung. Der Quotient gibt die relative Anzahl aktiver NaCl -Moleküle an oder, wie wir auch sagen könnten, den Dissoziationsgrad. Dieser Dissoziationsgrad, berechnet aus den Messungen von Kohlrausch,¹⁾ ergibt sich zu 0,75. Wenn wir diesem Gedankengang folgen, müssen wir also annehmen, daß die 1-normale NaCl -Lösung nur 0,25 Gramm-Moleküle NaCl , dagegen 0,75 Gramm-Moleküle Na und die gleiche Anzahl Gramm-Moleküle Cl , in Summa 1,75 Gramm-Moleküle enthält. Nun ist der Gefrierpunkt einer normalen Lösung nach van't Hoff's Gleichung -- $1,85^\circ \text{C}$. Wir müssen eine Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers (0°C) erwarten, die 1,75mal größer als die berechnete ist, das ist $1,75 \cdot (-1,85) = -3,26^\circ \text{C}$. Das ist nun genau der Gefrierpunkt einer normalen NaCl -Lösung.

In derselben Weise prüfte ich²⁾ (1887) die Lösungen aller Substanzen nach, von denen Raoult den Gefrierpunkt bestimmt hatte und deren Leitfähigkeit bekannt war. Es waren etwa 90 an der Zahl. In beinahe allen Fällen fand ich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert des Gefrierpunktes und damit schien bewiesen, daß die elektrolytisch leitenden Substanzen in ihren wässerigen Lösungen weitgehend dissoziiert sind. In einigen wenigen Fällen, in denen zwischen dem beobachteten Wert des Gefrierpunktes und dem aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Divergenz bestand, nahm ich eine

¹⁾ Kohlrausch, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 6, 1 und 145, 1879, 26, 161, 1885, Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, Teubner 1908.

²⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 631, 1887.

genauere Nachprüfung vor¹⁾, mit dem Resultat, daß die neuen beobachteten Werte sich dem Gesetz ebenso gut fügten, wie die aller anderen Lösungen. Dasselbe gilt für die Lösung der Elektrolyte in anderen Lösungsmitteln, soweit sie elektrische Leitfähigkeit zeigen. In Fig. 22 sind einige Werte der molekularen Gefrierpunkts-Erniedrigung dargestellt. Man sieht, daß bei der Konzentration 0 der theoretische Wert erreicht wird.

Auch bei der Änderung der Löslichkeit der Salze sowie starker Säuren und Basen fand van't Hoff eine Abweichung der gefundenen von den nach der Formel S. 156 berechneten Lösungswärmen. Diese waren um einen bestimmten Faktor i größer als jene. Nach der Theorie gibt

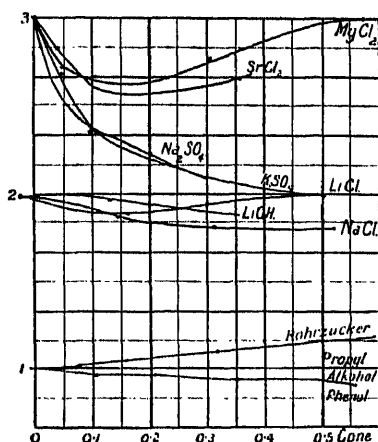


Fig. 22. Molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts.

dieser Faktor an, wie viele mal der osmotische Druck größer ist als für nicht-dissoziierte Moleküle. Auch in diesem Fall stimmt dieser i -Wert mit dem aus dem Leitungsvermögen berechneten gut überein.

Nun kann man folgenden Einwand machen: Bei den Körpern, die einen „abnorm“ hohen Dampfdruck ausüben, hat es sich zeigen lassen, daß man sie praktisch in ihre Dissoziationsprodukte trennen kann. Warum führt der analoge Versuch bei dissoziierten Elektrolyten nicht zu demselben Resultat? Diese Frage wollen wir etwas näher analysieren.

Wenn wir eine Chlornatriumlösung in einem zylindrischen Gefäß mit reinem Wasser überschichten, so werden, wie Kohlrauschs Zahlen für die Beweglichkeit der Ionen (vgl. S. 57) zeigen, die Chlorionen etwa 1,5mal schneller als die Natriumionen diffundieren. Wir müssen also erwarten, daß nach einer kurzen Zeit ein kleiner Überschuß von

¹⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 2, 491, 1888.

Chlorionen oben im Wasser, und ein äquivalenter Überschuß von Natriumionen unten in der Lösung vorhanden sein wird. Nun führen die Ionen ihre elektrischen Ladungen mit, so daß oben das Wasser negativ geladen werden muß, die Lösung darunter positiv. Durch diese elektrische Ladung werden die negativen Chlorionen mit einer gewissen Kraft zurückgehalten und die positiven Natriumionen aus der Lösung hinaufgezogen. Wenn wir die Kraft, die die Ionen antreibt, ehe eine elektrische Ladung sich ausgebildet hat, und die auf ihrem osmotischen Druck beruht, F nennen, und die elektrische Kraft A , dann wird die Kraft, die die Chlorionen treibt, durch $F - A$, und die Kraft, die die Natriumionen treibt, durch $F + A$ dargestellt. Sobald $F + A$ 1,5mal so groß wie $F - A$ ist, werden in der Zeiteinheit ebensoviel Natrium- wie Chlorionen in das Wasser empordringen. Es ist nicht schwer die Menge der Elektrizität und der Chlorionen zu berechnen, die für diesen Effekt erforderlich sind. Man findet, daß in einem zylindrischen Gefäß von 10 cm Höhe und 10 cm Durchmesser der billionste Teil eines Milligramms Chlorionen genügt. Die chemische Analyse wird nie imstande sein, diese Menge zu entdecken, elektrisch dagegen läßt sie sich leicht nachweisen. Eben auf diesem Wege berechnete Nernst¹⁾ die elektromotorische Kraft von Konzentrations-elementen, die aus zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Salzes und zwei unpolarisierbaren Elektroden aufgebaut sind. Die elektromotorische Kraft einiger Konzentrationselemente war schon im Jahre 1881 von Helmholtz²⁾ auf Grund thermodynamischer Überlegungen berechnet worden. van't Hoff hatte außerdem 1885³⁾ die Berechnung der elektromotorischen Kraft auf die Gleichgewichtskonstante des in der galvanischen Zelle sich abspielenden Prozesses zurückgeführt. Nernsts Rechnung stimmt mit der von Helmholtz überein, wenn in den Gleichungen, die den Dampfdruck der Lösungen enthalten, diese Größe mittels des Raoult'schen Gesetzes als eine Funktion der Konzentration ausgedrückt wird. Nernsts theoretische Ableitung hat vor der Helmholtz'schen den Vorzug, daß sie sich auf leicht zu handhabende kinetische Vorstellungen gründet. Andererseits ist die Ableitung von Helmholtz für alle Konzentrationen gültig, die Nernst'sche nur für verdünnte Lösungen.

Der besprochene Einwand hat wahrscheinlich verhindert, daß die Hypothese des dissoziierten Zustandes der Elektrolyte, zu der z. B. Valson und Bartoli neigten, schon früher in Aufnahme gekommen ist.

¹⁾ Nernst, Z. f. phys. Ch. 2, 617, 1888. 4, 129, 1889.

²⁾ Helmholtz, Sitzungsber. d. Berl. Ak. d. Wiss. Juli 1882. Ges. Abh. II, 979.

³⁾ van't Hoff, Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Bd. 21, No. 17, S. 50, 1885, abgedruckt in Ostwalds Klassiker No. 110, S. 74. 1900.

Die kombinierte Theorie des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation haben in der kurzen Zeit ihres Bestehens weitausgedehnte Anwendung erfahren. Das ist leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, daß die Eigenschaften aller nicht zu sehr konzentrierten Lösungen mit Hilfe der Gesetze des osmotischen Druckes behandelt und vorhergesehen werden können, während früher nur die Gase, die eine weit geringere praktische Bedeutung als die Lösungen haben, einer theoretischen Behandlung mit Hilfe ihrer Zustandsgleichungen zugänglich waren. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation bringt die zahlreichen elektrischen Erscheinungen in innigen Zusammenhang mit den allgemeinen Gesetzen der Materie, und mit den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die gleichzeitige Einführung dieser beiden Theorien in die allgemeine Chemie erschloß ein so weites Feld, daß manche Autoren vergaßen, daß vor diesen Entdeckungen überhaupt eine theoretische Chemie existiert hatte. Andererseits gab es einige Gelehrte, die fanden, daß die Entwicklung zu geschwind vor sich ging, und die es für möglich hielten, die neuen Ideen zu verwerfen, ohne zu spüren, daß sie folgerichtig auch die anerkannte feste Grundlage fundamentaler Vorstellungen mit aufgeben mußten.

Ich kann hier nur eine ganz kurze Übersicht über die neuen Gebiete geben, die der theoretischen Forschung durch diese Fortschritte eröffnet wurden¹⁾.

Die allgemeinste und meistumfassende Folgerung, die sich aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ziehen läßt, ist die, daß die Eigenschaften einer stark verdünnten Lösung eines Elektrolyten additiv sein müssen, d. h. gleich der Summe der Eigenschaften des Lösungsmittels und der verschiedenen Ionen, in die der Elektrolyt zerfallen ist.

Nun ist es wohl bekannt, daß solche additiven Eigenschaften auch in großer Ausdehnung bei Stoffen gefunden worden sind, die durchaus nicht als dissoziiert angesehen werden können. Z. B. das grundlegende Gesetz der Erhaltung der Materie, das von Lavoisier gefunden ist, besagt nichts anderes, als daß die Masse einer Verbindung genau gleich der Summe der Massen der Bestandteile ist. (Tatsächlich ist die Masse die einzige streng additive Eigenschaft der Materie, vgl. S. 13.)

Es gibt andere solche Eigenschaften, die nur annähernd additiv sind,

¹⁾ Vgl. die Lehrbücher von Ostwald, Nernst, Arrhenius, Cohen, Jones, Jahn, die Vorlesungen von van't Hoff etc., Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Ahrens Samml. chem. Vortr. 8, No. 5—7, 1903 etc., welche die neuen Entwicklungen behandeln.

z. B. kann das Molekular-Volumen einer Verbindung als die Summe der Atomvolumen ihrer Bestandteile betrachtet werden. Dieses Gesetz wurde von Kopp aufgestellt, der zeigte, daß es für organische Verbindungen sehr nahe erfüllt ist, wenn ihr Volumen beim Siedepunkt zugrunde gelegt wird, während Schroeder es für analog zusammengesetzte Salze, wie z. B. die Halogenverbindungen der Alkalimetalle, bestätigte. Das Kennzeichen einer additiven Eigenschaft ist, daß der Austausch eines Atoms gegen ein anderes, z. B. von Na gegen K, stets von derselben quantitativen Veränderung der Eigenschaft begleitet ist. Als Beispiel mögen folgende Zahlen dienen, die Schroeder für das Molekularvolumen, d. h. das Volumen, in cc., eines Mols bei 20° C gibt.

KCl 37,4	KBr 44,3	KJ 54,0	Br — Cl = 6,9	J — Br = 9,7
NaCl 27,1	NaBr 38,3	NaJ 43,5	„ = 6,7	„ = 9,5
Diff. 10,3	Diff. 10,5	Diff. 10,5		

Hier können die Atomvolumen von K und Na offenbar durch zwei Zahlen ausgedrückt werden, die sich um 10,4 Einheiten unterscheiden.

Mit dem Molekularvolumen der Stoffe in wässriger Lösung hängt das spezifische Gewicht der Lösung eng zusammen. Schon vor langer Zeit (1870) hatte Valson¹⁾ gefunden, daß bei allen Salzen, nicht nur bei analog zusammengesetzten, das spezifische Gewicht der Lösung in Wasser eine additive Eigenschaft der konstituierenden Ionen — er nannte sie Radikale — ist. Dasselbe Gesetz fand er gültig für die Oberflächenspannung der Salzlösungen, welche Eigenschaft später von Röntgen und Schneider²⁾ näher erforscht wurde, die die Ergebnisse Valsons bestätigten. Valson selbst war von diesen Regelmäßigkeiten so betroffen, daß er die Ansicht aussprach, in diesen Dingen verhielten sich die Salz-moleküle, als wären sie in ihre Ionen („Radikale“) dissoziiert.

Ein lehrreiches Beispiel einer additiven Eigenschaft der Lösungen, bei der die Additivität offenbar der elektrolytischen Dissoziation zuzuschreiben ist, ist die relative Kompressibilität 0,7 normaler Lösungen von verschiedenen Salzen, die von Röntgen und Schneider) gemessen ist. Die Zahlen mögen hier angeführt werden; die Kompressibilität des Wassers ist gleich 1000 Einheiten gesetzt, die scheinbaren relativen Kompressibilitäten bei 18° C sind:

¹⁾ Valson, C. r. 73, 441, 1871. Ann. d. ch. et phys. (4), 20, 361, 1870.
Vgl. Heydweiller, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 11, 37, 1909.

²⁾ Röntgen u. Schneider, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 29, 202, 1886.

³⁾ Röntgen u. Schneider, ebenda, p. 185.

	H	Δ	NH ₄	Δ	Li	Δ	K	Δ	Na
J	—	—	954	14	940	8	932	8	924
NO ₃	981	27	954	20	934	4	930	8	922
Br	981	28	953	19	934	4	930	7	923
Cl	974	29	945	17	928	9	919	2	917
OH	1000	(8)	992	(97)	895	11	884	3	881
SO ₄	970	(117)	853	(40)	813	9	804	1	803
CO ₃	—	—	—	—	—	—	798	1	797
Mittel		28		18		7		5	

In den vertikalen Kolumnen stehen die Kompressibilitäten der verschiedenen Verbindungen desselben positiven Ions untereinander. Unter Δ sind die Differenzen zwischen zwei benachbarten Kolumnen verzeichnet. Aus elektrischen Messungen weiß man, daß die Wassermoleküle, und bei dieser Konzentration auch die Ammoniakmoleküle, in sehr geringem Grade dissoziiert sind (unter 1%), die Schwefelsäure zu etwa 50%, die Sulfate und Karbonate zu ungefähr 60, die anderen Salze zu etwa 75, die anderen Basen zu etwa 80 und die anderen Säuren zu etwa 82%. Die Tabelle zeigt die größte Annäherung an das additive Schema bei den einwertigen Säuren, ihren Salzen und den Basen, Ammoniak ausgenommen. Die größte Abweichung vom Mittelwert ist hier 3—4 Einheiten, die mittlere Abweichung ist 2 Einheiten. Weniger vollständig ist die Annäherung bei den Sulfaten und Karbonaten. Die größte Abweichung ist 22, die mittlere 8 Einheiten. Große Abweichungen bestehen bei den übrigen, am wenigsten dissoziierten Verbindungen, nämlich H₂SO₄, H₃N und H₂O, sie betragen 89, 79 und 20 Einheiten.

Analoge Betrachtungen lassen sich über andere Eigenschaften der wässrigen Lösung verschiedener Elektrolyte anstellen, die gemessen worden sind: die molekulare elektrische Leitfähigkeit (Kohlrausch), die innere Reibung (Arrhenius),¹⁾ die molekulare Refraktion (Gladstone)²⁾, die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes (Oudemans)³⁾, die magnetische Rotation des polarisierten Lichtes (Perkin⁴⁾ und Jahn⁵⁾, und der molekulare Magnetismus (G. Wiedemann)⁶⁾.

Die wichtigsten von allen additiven Eigenschaften sind aber die, deren sich die chemische Analyse bedient. Alle Ferrosalze geben die charakte-

¹⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 285, 1887.

²⁾ Gladstone, Phil. Trans. 1868.

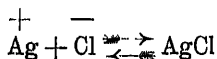
³⁾ Oudemans Beibl. 9, 635, 1885.

⁴⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. Jahrgänge 1882—1889.

⁵⁾ Jahn, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 43, 280, 1891.

⁶⁾ Wiedemann, Ann. d. Phys. u. Ch. (2), 127, 1 1865, 135, 177, 1868.

ristischen Reaktionen des Ferro-Ions, z. B. werden sie von Alkalikarbonaten und -Hydraten gefällt, sie geben mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag (Turnbulls Blau) usw. Für Ferrocyanalkalium, das früher als ein Ferrosalz betrachtet wurde, gilt das indessen nicht. Den Grund davon habe ich in meiner Inaugural-Dissertation aus dem Jahre 1884 angegeben: die Ferrocyanide enthalten das positive Ferro-Ion nicht, wenigstens nicht in merklicher Menge. Ein anderes, noch instruktiveres Beispiel ist von Ostwald beigebracht worden. Alle echten Chloride geben einen weißen flockigen Niederschlag mit Lösungen von Silbersalzen (am meisten verwandt wird das Silbernitrat). Man sagte daher früher, daß die Silbersalze Reagenzien auf Chlor sind. Jetzt sagen wir, daß Silberionen Reagenzien auf Chlorionen sind. Diese Formulierung ist besser als die alte, denn weder alle Silbersalze (z. B. Kaliumsilbercyanid und viele andere Silberverbindungen) noch alle Chlorverbindungen (z. B. Kaliumchlorat und viele organische Chloride) geben diese charakteristische Reaktion. Der Versuch gelingt vielmehr nur mit solchen Silber- und Chlorverbindungen, die in meßbarem Grade in Silber- und Chlorionen zerfallen sind. Diese Ionen müssen, der Theorie nach, in solcher Menge zugegen sein, daß die Menge des nach der Gleichgewichtsformel



entstehenden Chlorsilbers größer ist, als die lösliche Menge dieses Salzes.

Ostwald¹⁾ hat diese und andere Fragen ausführlich behandelt, und so die allgemeinen Erscheinungen der analytischen Chemie dargestellt, denen früher die exakte wissenschaftliche Begründung fehlte.

In dieses Kapitel gehören auch die giftigen und heilkräftigen Eigenschaften gewisser Salze, eine Wirkung, die man als eine speziell physiologische Reaktion dieser Salze auffassen kann. So ist es z. B. seit lange bekannt, daß äquivalente Mengen verschiedener Kaliumsalze dieselbe Giftwirkung ausüben — soweit das begleitende negative Ion unschädlich ist — und daß äquivalente Mengen verschiedener Chininsalze dieselbe Heilkraft haben. In diesen beiden Fällen kann man ohne einen merklichen Fehler zu begehen, eine vollständige Spaltung der Salze in ihre Ionen annehmen, wenn sie in den Körperflüssigkeiten gelöst sind. In anderen Fällen, bei Quecksilbersalzen z. B., ist die elektrolytische Dissoziation nur klein, und bei den verschiedenen Salzen nicht gleich, selbst bei der großen Verdünnung noch nicht, in der sie im Körper enthalten sind. Diese Dinge sind vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziationstheorie aus

¹⁾ Vgl. Ostwald, Die wiss. Grundlagen d. analyt. Chemie. Leipzig 1904.

mit großem Erfolg behandelt worden, von Krönig und Paul¹⁾ Kahlenberg²⁾, Loeb³⁾, Clark⁴⁾ und anderen.

Eine Eigenschaft, die in das Gebiet der Physik gehört, aber vom analysierenden Chemiker viel verwendet wird, ist die Farbe der Lösungen. Sie ist von Ostwald einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden. Zunächst wollen wir verfolgen, wie eine Verbindung, z. B. Fluoreszeïn, $C_{20}H_{12}O_5$, sich verhält, wenn man ihre Wasserstoffatome durch andere Atome, wie Metalle und Halogene, oder durch Atomgruppen, wie NO_2 , substituiert. Die Kurven der Fig. 23 stellen das Absorptionsspektrum der Lösungen der so entstehenden Verbindungen dar; sie geben Ort und Stärke der Absorptionsbanden. Der Ersatz zweier Wasserstoffatome des

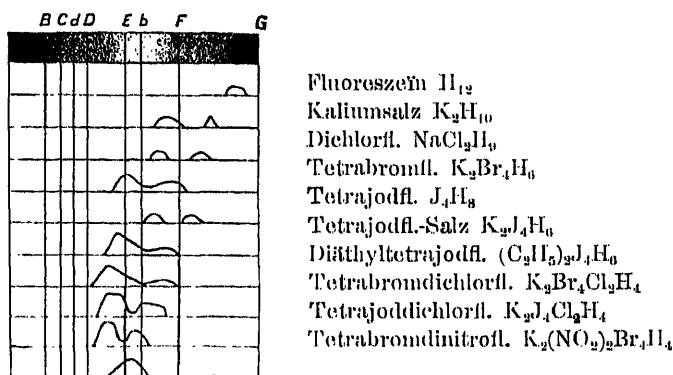


Fig. 23. Absorptions-Spektren von Fluoreszeïn-Derivaten nach W. Vogel.

Fluoreszeïns durch zwei Kaliumatome, d. h. die Bildung eines Kaliumsalzes aus der Säure, verändert das Absorptions-Spektrum vollständig. An Stelle der einen im Blau gelegenen Absorptionsbande der Säure treten beim Salz zwei Absorptionsbanden im blauen und blaugrünen Teile des Spektrums. Eine ähnliche Beobachtung kann am Tetrajodfluoreszeïn (Eosin) und seinem Kaliumsalz gemacht werden. Die Erklärung ist, daß Fluoreszeïn sowohl wie Eosin nur in geringem Maße dissoziiert sind, ihre Lösungen geben also das Absorptionsspektrum der wirklichen Verbindung und nicht ihrer negativen Ionen; die Salze dagegen, die sie mit den Alkalimetallen bilden, sind bei der hohen Verdünnung, die bei diesen

¹⁾ Krönig u. Paul, Z. f. phys. Ch. 21, 414, 1896.

²⁾ Kahlenberg u. True, Botanical Gazette Chicago 22, 181, 1896. Ref. Z. f. phys. Ch. 22, 473, 1897.

³⁾ Loeb, Pflügers Archiv 69, 1, 1897, 71, 457, 1898.

⁴⁾ Clark, Journ. of phys. chemistry 3, 263, 1899, 5, 298, 1901.

Untersuchungen angewandt wurde, nahezu vollkommen in ihre Ionen gespalten, und zeigen daher das Spektrum ihres negativen Ions. (Die Ionen der Alkalimetalle haben im sichtbaren Spektralgebiet keine erkennbare Absorption).

Aus der Figur ist ersichtlich, wie das Absorptionsspektrum allgemein, ebenso wie in den beiden diskutierten Fällen, die auffallendsten Änderungen bei der geringsten chemischen Veränderung der absorbierenden Moleküle erleidet.

Man muß daher nach der alten Anschauungsweise erwarten, daß der Ersatz des Wasserstoffs der Übermangansäure durch Metall, oder der Ersatz eines negativen Radikals durch ein anderes in den Pararosanilinsalzen, das Aussehen der Absorptionsspektren vollständig verändert. Das ist aber nicht so, wie Ostwald¹⁾ gezeigt hat. Die Spektren bleiben ganz unverändert, wie die nächsten zwei Figuren 24 und 25 zeigen. Nur bei den Pararosanilinsalzen beobachten wir, daß die Absorption in einigen Fällen merklich schwächer als in anderen ist. Die Abschwächung beruht auf der Hydrolyse der mit schwachen Säuren, z. B. Essig- und Benzoesäure gebildeten Salze.

Die hier angewandten Lösungen waren sehr stark verdünnt, die Permanganatlösungen waren 0,002 und die Lösungen der Pararosanilinsalze waren 0,00017 normal, so daß die elektrolytische Dissoziation der untersuchten Elektrolyte als vollständig angesehen werden kann. Da die anderen Ionen keine Absorption zeigen, so sind die beobachteten Absorptionen bei allen Permanganatlösungen von derselben Menge Permanganation und bei den Lösungen der Pararosanilinsalze, in den Fällen wo keine merkliche Hydrolyse auftritt, von derselben Menge des positiven Pararosanilions verursacht. Die Spektren müssen daher innerhalb jeder dieser beiden Gruppen untereinander identisch sein. Das hat die Beobachtung bestätigt und die vollkommene Ähnlichkeit, die die Spektren in allen ihren Teilen zeigen, kann als Beweis für die Richtigkeit der Dissoziationstheorie benutzt werden.

Auf dieselbe Weise untersuchte Ostwald noch drei positive und zwölf negative Ionen und erhielt ähnliche Resultate. Seine Arbeit kann daher als einer der überzeugendsten Beweise gelten, daß die Ideen, die zur elektrolytischen Dissoziationstheorie entwickelt worden sind, der Wahrheit entsprechen.

Das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Gasen kann, wie S. 156 auseinandergesetzt, berechnet werden, indem man die Thermodynamik auf die Gasgesetze anwendet. Nach den Untersuchungen van't Hoff's sind

¹⁾ Ostwald, Z. f. phys. Ch. 9, 579, 1892.



Fig. 24. Absorptionsspektren der Permanganate nach Ostwald.

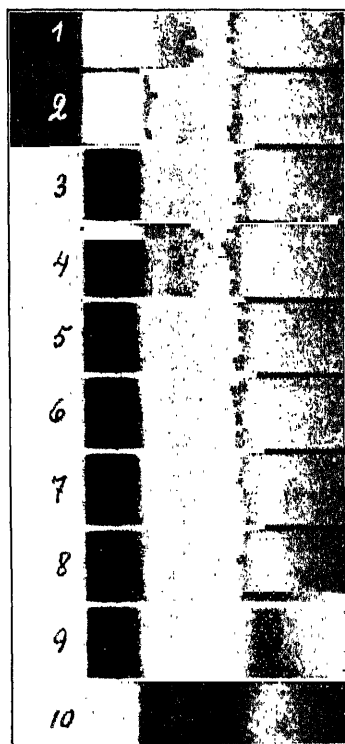


Fig. 25. Absorptionsspektren der Rosanilinsalze nach Ostwald.

- | | |
|---------------|----------------------|
| 1 Äthylsäure | 6 Sulfanilsäure |
| 2 Essigsäure | 7 Salpetersäure |
| 3 Chlorsäure | 8 Phthalimidoessigs. |
| 4 Benzoesäure | 9 Buttersäure |
| 5 Salzsäure | 10 Phenylpropions. |

diese Gesetze auch auf Lösungen anwendbar, es war daher naheliegend, zu versuchen, ob sich auch das Dissoziations-Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Molekülen eines Elektrolyten und seinen Ionen so berechnen läßt. Ostwald¹⁾ fand, daß viele Säuren die Forderungen der Theorie sehr annähernd erfüllen, so daß die Säure HA mit den beiden Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{A}$ folgender Gleichung gehorcht.

$$\text{Konz. von HA} = \text{Konst.} \left(\text{Konz. von } \overset{+}{H} \times \text{Konz. von } \overset{-}{A} \right).$$

Als Beispiel mögen einige Zahlen von van't Hoff²⁾ angeführt werden, die für Essigsäure bei 14,1° C gelten. In der Tabelle bedeutet v das Volumen, in dem ein Gramm-Molekül (60 g) Essigsäure gelöst ist, a ist der dissoziierte Anteil in Prozenten, berechnet aus der Leitfähigkeit (vgl. S. 184), a_{ber} ist dieselbe Menge, nach der letzten Gleichung berechnet, in der K gleich $17,8 \cdot 10^{-6}$ gesetzt ist. Die Konzentration der beiden Ionen H und CH₃CO₂ ist hier offenbar gleich.

v	100a	100a _{ber}
0,994	0,402	0,42
2,02	0,614	0,60
15,9	1,66	1,67
18,9	1,78	1,78
1500	14,7	15,0
3010	20,5	20,2
7480	30,1	30,5
15000	40,8	40,1
∞	100	100

Tatsächlich haben die Gesetze des Gleichgewichtes in diesem Zweig der Wissenschaft eine viel weitere und bessere Anwendung gefunden, als im Gebiet der Gase.

Die schwachen Basen, z. B. Ammoniak und seine Derivate, verhalten sich ebenso, wie Bredig³⁾ gezeigt hat. Aber die am stärksten dissoziierten Stoffe, Salze, starke Säuren und Basen, verhalten sich bei weitem nicht so regelmäßig. Es ist kein Zweifel, daß sie bei sehr großer Verdünnung den Gasgesetzen gehorchen, aber schon in 0,01-normalen Lösungen zeigen sich Abweichungen von den einfachen Gesetzen, die dadurch ihren praktischen Wert für die Berechnung verlieren.

¹⁾ Ostwald, Z. f. phys. Ch. 2, 36, 1888.

²⁾ van't Hoff und Reicher, Z. f. phys. Ch. 2, 779, 1888.

³⁾ Bredig, Z. f. phys. Ch. 13, 289, 1894.

Wir haben hier den einfachsten Fall des Gleichgewichts betrachtet, wo die beiden Ionen in derselben Konzentration zugegen sind. Es ist leicht, einen Überschuß von dem einen Ion herzustellen, z. B. durch Zusatz eines Azetates zur Essigsäure. Wie aus der letzten Gleichung hervorgeht, wird die Konzentration der H-Ionen in annähernd demselben Verhältnis sinken, wie die Konzentration der Azetationen vermehrt wird, denn in wässerigen verdünnten Lösungen sind beinahe alle Moleküle der Säure nicht dissoziiert, d. h. die Konzentration der undissoziierten Moleküle bleibt praktisch nahezu konstant. Mit Hilfe katalytischer Prozesse ist es, wie wir gleich sehen werden, möglich, die Konzentration der H-Ionen zu bestimmen. Die Resultate der Beobachtungen zeigten sehr gute Übereinstimmung mit der Rechnung¹⁾.

Auch das allgemeine Gleichgewichts-Gesetz zwischen einer beliebigen Anzahl von Elektrolyten läßt sich leicht in derselben Weise ableiten. Ein einfacher Fall dieses allgemeinen Gleichgewichts ist von Thomsen und Ostwald experimentell behandelt worden und betrifft die sogenannte Avidität der Säuren. Es werden äquivalente Mengen zweier Säuren und einer Base gemischt; es stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen den beiden Säuren und den beiden möglichen Salzen ein. Die relativen Mengen der einzelnen Stoffe können nach den S. 149 beschriebenen Methoden bestimmt werden. Das Verhältnis zwischen den beiden gebildeten Salzen wird die relative Avidität der beiden Säuren genannt. Beispiel: 100 cm³ normaler Salpetersäure und die äquivalenten Mengen Dichloressigsäure und Natriumhydroxid werden miteinander gemischt, es bilden sich 0,76 Äquivalente Natriumnitrat und 0,24 Äquivalente Natriumdichlorazetat. Die relative Avidität von HNO₃ und CHCl₂COOH wird danach angegeben zu 0,76 : 0,24 = 3,17. Ich gebe hier Messungen von Ostwald, die bei 25° C an normalen Lösungen ausgeführt sind. Zum Vergleich sind die Zahlen angegeben, die aus der Leitfähigkeit der betreffenden Säuren und Salze berechnet sind; die Übereinstimmung ist befriedigend.

Salpetersäure	: Dichloressigsäure	0,76 : 0,24	0,69 : 0,31
Salzsäure	: „	0,74 : 0,26	0,69 : 0,31
Trichloressigsäure	: „	0,71 : 0,29	0,69 : 0,31
Dichloressigsäure	: Milchsäure	0,91 : 0,09	0,95 : 0,05
Trichloressigsäure	: Monochloressigsäure	0,92 : 0,08	0,91 : 0,09
„	: Ameisensäure	0,97 : 0,03	0,92 : 0,08
Ameisensäure	: Milchsäure	0,54 : 0,46	0,56 : 0,44
„	: Essigsäure	0,76 : 0,24	0,75 : 0,25
„	: Buttersäure	0,80 : 0,20	0,79 : 0,21
„	: Isobuttersäure	0,79 : 0,21	0,79 : 0,21

¹⁾ Vgl. Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 5, 1, 1890.

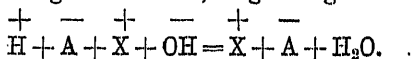
Ameisensäure	: Propionsäure	0,81 : 0,19	0,80 : 0,20
„	: Glykolsäure	0,44 : 0,56	0,53 : 0,47
Essigsäure	: Buttersäure	0,53 : 0,47	0,54 : 0,46
„	: Isobuttersäure	0,53 : 0,47	0,54 : 0,46

Die Theorie führt zu dem Ergebnis, daß die Aviditäten zweier Säuren nahezu im selben Verhältnis zueinander stehen müssen, wie ihre Leitfähigkeiten bei gleichem Verdünnungsgrad.

Beim Gleichgewicht können feste Stoffe ausfallen; wenn das der Fall ist, so beziehen wir nur die gelösten Anteile in unsere Betrachtung ein. (Vgl. S. 148.) Es wird das z. B. dann geschehen, wenn eines der undissoziierten Salze sehr wenig löslich ist, wie Silberchlorid. (Vgl. S. 190.) Van't Hoff¹⁾, Nernst²⁾, Noyes³⁾ und andere haben diese Frage untersucht und Übereinstimmung zwischen den Voraussagungen der Theorie und dem Versuch gefunden.

Im Haushalt der Natur ist der wichtigste Elektrolyt das Wasser, das sowohl als eine sehr schwache Säure betrachtet werden kann, denn es enthält H-Ionen, wie auch als eine sehr schwache Base, denn es enthält OH-Ionen. Infolgedessen verdrängt es sowohl schwache Säuren wie schwache Basen teilweise aus ihren Salzen, eine Erscheinung, die als Hydrolyse bezeichnet wird. Im Meereswasser sind Karbonate partiell hydrolysiert, in den Flüssigkeiten des tierischen Körpers Karbonate, Phosphate und Albuminate, im Wasser der Flüsse, das den Erdboden ausgewaschen hat, sowie im Magma der inneren Erdschichten, Karbonate und Silikate. Diese interessanten Fragen sind von Bodländer⁴⁾, Sjöqvist⁵⁾, mir⁶⁾ und anderen untersucht worden, wobei die Begriffe der elektrolytischen Dissoziations-Theorie mit vielem Nutzen zu ihrer Aufklärung angewandt wurden.

Die Salze starker Säuren und starker Basen sind praktisch gar nicht hydrolysiert. In stark verdünnten Lösungen sind die starken Säuren vom Typus HA praktisch vollkommen in ihre Ionen H und A gespalten, ebenso die starken Basen XOH praktisch vollkommen in die Ionen X und OH. Wenn eine sehr verdünnte starke Säure mit der äquivalenten Menge einen sehr verdünnten starken Base gemischt wird, so gilt folgende Reaktionsgleichung:



¹⁾ van't Hoff u. Reicher, Z. f. phys. Ch. **3**, 484, 1889.

²⁾ Nernst, Z. f. phys. Ch. **4**, 372, 1889.

³⁾ Noyes, Z. f. phys. Ch. Jahrgänge 1890—1895.

⁴⁾ Bodländer, Z. f. phys. Ch. **7**, 358, 1891.

⁵⁾ Sjöqvist, Skand. Archiv f. Physiologie **5**, 817, 1895.

⁶⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **5**, 19, 1890. **13**, 407, 1894.

Die beiden Symbole $\overset{+}{X}$ und $\overset{-}{A}$ stellen zusammen das Salz dar, das bei starker Verdünnung vollständig dissoziiert ist. Die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base besteht also in der Bildung von Wasser aus seinen Teilionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$. Der Prozeß ist von der Natur der angewandten Säure und Base unabhängig, daher entwickelt sich bei der Neutralisation starker Säuren mit starken Basen immer dieselbe Wärmemenge von 13500 cal. bei 18° C, wie Jul. Thomsen¹⁾ gefunden hat. Dieses wichtige Gesetz der Thermochemie hat durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation seine Erklärung gefunden.

Wenn die Säure und Base, die zur Neutralisation gedient haben, nicht vollständig dissoziiert sind, so ist die Neutralisationswärme gleich der Bildungswärme des Wassers (13500 cal. bei 18° C), vermindert um die Wärmemenge, die verbraucht wird, um den undissoziierten Anteil der Säure und Base zu dissoziieren. Diese Wärmemenge kann mit Hilfe der S. 156 gegebenen Formel, die van't Hoff abgeleitet hat, aus der Veränderung berechnet werden, die die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung der Base und Säure mit der Temperatur erleidet. Ich führte die nötigen Messungen aus²⁾, und berechnete danach die Neutralisationswärme verschiedener Säuren mit Natriumhydroxyd. Die so berechneten Werte verglich ich mit Jul. Thomsens bei 21,5° C beobachteten Werten. Die Vergleichung ergab:

	Neutralisationswärme	
	beobachtet	berechnet
Chlorwasserstoff-Säure	13447	13740
Bromwasserstoff- „	13525	13750
Salpeter- „	13550	13680
Essig- „	13263	13400
Propion- „	13598	13480
Butter- „	13957	13800
Bernstein- „	12430	12400
Dichloressig- „	14930	14830
Phosphor- „	14959	14830
Unterphosphorige „	15409	15160
Fluorwasserstoff- „	16320	16270

Bei der Neutralisation einer Säure mit einer Base beobachtet man auch eine Vermehrung des Volumens. Ostwald hat experimentelle Bestimmungen

¹⁾ Thomsen, vgl. besonders J. f. pr. Ch. (2), 13, 241, 1876. Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882, Bd. I.

²⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 4, 96, 1889.

dieser Vermehrung, des sogenannten „Neutralisations-Volumens“ gemacht. Wie die Theorie verlangt, ergab sich dieses Volumen gleich bei der Neutralisation aller starken Säuren mit starken Basen bei hoher Verdünnung, und zwar beträgt es bei 15⁰¹) 19,6 cm³ per Gramm-Äquivalent. Z. B. werden für die folgenden Säuren die Neutralisations-Volumen gefunden:

	Neutralisation mit	
	KOH	NaOH
Salpetersäure HNO ₃	20,0	19,8
Chlorwasserstoffsäure HCl	19,5	19,2
Bromwasserstoffsäure HBr	19,6	19,3
Jodwasserstoffsäure HI	19,8	19,5

Die vorhandenen kleinen Unterschiede erklären sich zum Teil aus der unvollständigen elektolytischen Dissoziation der benutzten Elektrolyte, zum Teil aus Versuchsfehlern.

Bei der Neutralisation schwacher Säuren mit KOH und NaOH fand Ostwald sehr verschiedene Werte. Sie müßten berechnet werden können, wenn uns die Volumänderung bekannt wäre, die bei der elektolytischen Dissoziation der undissoziierten Moleküle dieser Säuren entsteht. Diese Volumänderung ist nicht direkt meßbar, aber sie läßt sich aus der Änderung der Leitfähigkeit mit dem Drucke berechnen, wie Planck²⁾ thermodynamisch abgeleitet hat. (Vgl. S. 156.) Fanjung³⁾ bestimmte experimentell die Leitfähigkeit verschiedener Säuren bei verschiedenen Drucken zwischen 1 und 500 Atm. und berechnete aus seinen Zahlen das Neutralisations-Volumen folgender schwacher Säuren: (Die berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle verglichen mit dem Mittel der von Ostwald an KOH und NaOH experimentell gefundenen Werte).

	Neutralisations-Volumen	
	beob. (Ostwald)	berechn. (Fanjung)
Ameisen-Säure	7,7 cm ³	8,7 cm ³
Essig- „	10,5	10,6
Propion- „	12,2	12,4
Butter- „	13,1	13,4
Isobutter- „	13,8	13,3
Milch- „	11,8	12,1
Bernstein- „	11,8	11,2
Malein- „	11,4	10,3

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

¹⁾ Vgl. Tammann, Zeitschr. f. phys. Ch. 16, 143, 1895.

²⁾ Planck, Ann. d. Ph. u. Ch. (3), 32, 494, 1887.

³⁾ Fanjung, Z. f. phys. Ch. 14, 673, 1894.

Wenn wir die Änderung der Leitfähigkeit des Wassers mit der Temperatur kennen würden, so könnten wir, in analoger Weise, mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung, die Dissoziationswärme des Wassers bei der Spaltung in seine Ionen H und OH berechnen, die mit entgegengesetztem Zeichen gleich der Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen in großer Verdünnung ist. Solche Bestimmungen der Leitfähigkeit sind von Kohlrausch und Heydweiller¹⁾ gemacht worden, und ihre beobachteten Werte haben sie mit Werten verglichen, die aus der Dissoziationswärme des Wassers berechnet wurden. Dabei wurden Thomsens Messungen der Neutralisationswärme zugrunde gelegt. Dieselbe ändert sich in der Weise mit der Temperatur, daß sie innerhalb des untersuchten Gebietes von -2°C bis $+50^{\circ}\text{C}$ der absoluten Temperatur annähernd umgekehrt proportional ist. Kohlrausch und Heydweiller geben folgende Zahlen für die spezifische Leitfähigkeit k des Wassers, multipliziert mit 10^6 :

Temp.	$10^6 k$ beob.	$10^6 k$ berechn.
-2	0,0107	0,0103
$+4^{\circ}\text{C}$	0,0162	0,0158
10	0,0238	0,0236
18	0,0386	0,0386
26	0,0606	0,0601
34	0,0890	0,0901
42	0,1294	0,1305
50	0,1807	0,1839

Die Übereinstimmung ist so vorzüglich, daß die Verfasser ihre Untersuchungen als „die schlagendste Bestätigung“ für die Theorie der elektrolitischen Dissoziation ansehen. Der Dissoziationsgrad des Wassers ist außerordentlich klein, bei 0° sind nur $0,35 \cdot 10^{-7}$, bei 25°C nur $1,04 \cdot 10^{-7}$ und noch bei 50°C nur $2,48 \cdot 10^{-7}$ Grammionen Wasserstoff (H) und Hydroxyl (OH) in einem Liter Wasser enthalten.

Neuere Daten von Noyes die von Heydweiller²⁾ berechnet wurden, geben folgende Werte: bei 100° $7,63 \cdot 10^{-7}$, bei 156° $16,4 \cdot 10^{-7}$ und bei 218° $25,1 \cdot 10^{-7}$ Grammionen pro Liter. Die Dissoziationswärme W des Wassers bei $t^{\circ}\text{C}$ wurde nach folgender Formel berechnet:

$$W = 14617 - 48,5 t \text{ cal.}$$

¹⁾ Kohlrausch u. Heydweiller, Zeitschr. f. phys. Ch. 14, 317, 1894.

²⁾ Heydweiller, Ann. d. Physik (4) 28, 503, 1909; vgl. Noyes, Publications of the Carnegie Inst. Washington No. 63, 1907.



Danach würde W bei 301° Null werden und bei höheren Temperaturen negative Werte annehmen. Über 301° würde demnach der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur abnehmen.

Für die meisten Zwecke, so bei der Berechnung der Neutralisationswärme, können wir ohne merklichen Fehler den dissoziierten Anteil des Wassers vernachlässigen.

Die elektrolytische Dissoziation des Wassers ist indirekt auf drei verschiedenen Wegen bestimmt worden, nämlich aus der Hydrolyse der Salze (Avidität des Wassers) von mir¹⁾, mit Hilfe der elektromotorischen Kraft verschiedener galvanischer Ketten aus Säuren und Basen (Ostwald)²⁾, und aus der katalytischen Wirkung des Wassers bei der Methylazetat-Spaltung. (Wys)³⁾. Diese verschiedenen Methoden geben Werte, die mit den Messungen von Kohlrausch und Heydweiller gut übereinstimmen. Die Theorie wird also durch alle diese verschiedenartigen Messungen bestätigt.

Schon früh (1883)⁴⁾ zeigte ich theoretisch, wie die katalytische Wirkung verschiedener Säuren von ihrer Stärke abhängt. „Stärke der Säure“ ist nur ein anderer Ausdruck für die Menge der H-Ionen, die in einem gegebenen Volumen enthalten sind. Wir können daher erwarten, daß die katalytische Wirkung, z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion, der Konzentration der anwesenden Wasserstoffionen proportional ist. Dies ist wirklich der Fall, wie ich zeigen konnte, wenn für die sogenannte Salzwirkung eine kleine Korrektur angebracht wird. Folgende Zahlen erhielt ich:

Säure	Konzentration		Inversions-Geschwindigkeit	
		(mol-normal)	beob.	berechn.
Chlorwasserstoffsäure	HCl	0,5	20,5	20,1
„	„	0,1	3,34	3,41
„	„	0,01	0,317	0,318
Bromwasserstoffsäure	HBr	0,5	22,3	22,2
„	„	0,1	3,41	3,50
„	„	0,01	0,318	0,324
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	0,25	10,7	11,1
„	„	0,05	2,08	2,09
„	„	0,005	0,265	0,256

¹⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 11, 821, 1893. Öfversigt der Stockholmer Akademie 1892, No. 2, S. 95.

²⁾ Ostwald, Z. f. phys. Ch. 11, 521, 1893.

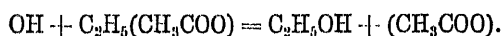
³⁾ Wys, Z. f. phys. Ch. 11, 492, 1893. 12, 514, 1893.

⁴⁾ Arrhenius, Bihang t Sv. Vet.-Ak. H. 8, No. 14, 1884.

Säure	Konzentration		Inversions-Geschwindigkeit	
		(mol-normal)	beob.	berechn.
Ameisensäure	HCOOH	0,5	0,332	0,345
„	„	0,1	0,135	0,134
„	„	0,01	0,0372	0,0360
Essigsäure	CH ₃ COOH	0,5	0,1005	0,1005
„	„	0,1	0,0430	0,0409
Propionsäure	C ₂ H ₅ COOH	0,5	0,0771	0,0750
„	„	0,1	0,0341	0,0325
„	„	0,01	0,0097	0,0095
Buttersäure	C ₃ H ₇ COOH	0,5	0,0791	0,0749
„	„	0,1	0,0362	0,0355
„	„	0,01	0,0100	0,0095
Bernsteinsäure	C ₂ H ₄ (COOH) ₂	0,25	0,1210	0,1280
„	„	0,05	0,0536	0,0531
„	„	0,005	0,0202	0,0190

Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind Bestimmungen von Ostwald bei 25°C, die anderen aus seinen späteren Bestimmungen der Leitfähigkeit der verschiedenen Säuren berechnet. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Beobachtungsfehler vollkommen.

Die Hydroxylionen üben ebenfalls in vielen Fällen einen katalytischen Einfluß aus. So werden die Ester (z. B. Äthylazetat) von den Hydroxylionen nach folgender Gleichung verseift:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist der Anzahl anwesender OH-Ionen proportional. Reicher¹⁾ fand bei 9,4°C mit den starken Basen in 0,025 normaler Lösung folgende Werte der Reaktionsgeschwindigkeit:

KOH 2,30 NaOH 2,31 Ca(OH)₂ 2,29 Sr(OH)₂ 2,20 Ba(OH)₂ 2,14

während Ammoniak nur 0,011 gab. Die starken Basen sind bei großer Verdünnung nahezu vollständig in ihre Ionen dissoziiert, die einwertigen Basen etwas mehr als die zweiwertigen. In Übereinstimmung hiermit geben alle starken Basen nahezu dieselbe Konstante, die einwertigen zeigen einen etwas höheren Wert als die zweiwertigen. Die Zahl 0,011 für Ammoniak sinkt unter den theoretischen Wert 0,026 durch die Wirkung der Ammoniumionen des während des Vorganges gebildeten Salzes (vgl. S. 195), wie ich durch eine genauere Untersuchung gezeigt habe²⁾.

¹⁾ Reicher, Ann. d. Ch. u. Pharm. 228, 275, 1885.

²⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 1, 110, 1887. 2, 289, 1888.

Diesen Fall habe ich näher untersucht, weil er für die physiologische Chemie von Interesse ist.¹⁾ Dabei bildet sich Ammoniumazetat, das stark dissoziiert ist und dadurch, zufolge des Massenwirkungsgesetzes, auf die Anzahl der wirksamen OH-Ionen erniedrigend einwirkt, so daß ihre Zahl nach einer kurzen Weile der Menge $(a-x)$ des nichtumgesetzten NH_3 proportional, der Menge x des NH_4 -Salzes (das fast völlig in seine Ionen zerlegt ist) umgekehrt proportional ist. Sei das Äthylazetat in solchem Überschuß vorhanden, daß seine Menge als während der Reaktion konstant, A , angesehen werden kann, so wird:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot A \frac{a-x}{x}$$

oder gelöst:

$$a (\ln a - \ln (a-x)) - x = KAt.$$

Betrachtet man ein nicht allzu großes Intervall im Anfang der Reaktion, wo $(a-x)$ sich nicht stark ändert, so erhält man die folgende Lösung dieser Differentialgleichung:

$$x = \sqrt{K \cdot At}$$

oder die umgesetzte Menge ist der Quadratwurzel aus der vorhandenen Estermenge und der Zeit proportional. Diese Beziehung wurde für den genannten Fall durch meine Versuche bestätigt. Sie trifft für viele Fälle in der physiologischen Chemie, so z. B. für die Verdauung der Eiweißstoffe durch Pepsin oder Trypsin sowie für viele Spaltungen der Fette durch Lipasen (z. B. des Magen- oder Pankreassafts) zu. Nach ihrem Entdecker Emil Schütz²⁾ wird sie die Schützsche Regel genannt. Ihre Gültigkeit deutet an, daß einer von den reagierenden Körpern mit einem der Zersetzungsprodukte sich umsetzt, so daß die freie Menge des reagierenden Körpers der Menge der Umsatzprodukte umgekehrt proportional gesetzt werden kann.

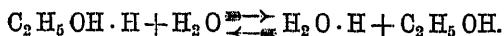
Es sind vielfach Versuche gemacht worden, um die Natur des Zwischenproduktes bei der Wirkung der Wasserstoffionen bei katalytischen Prozessen zu ermitteln. H. Goldschmidt und seine Schüler fanden daß, bei der Esterbildung einer Säure wie Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure usw. mit einem Alkohol in Anwesenheit einer beschleunigenden Säure, wie HCl , die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von geringen Wassermengen stark abnimmt. Goldschmidt³⁾ stellte die Hypothese auf

¹⁾ Arrhenius, Medd. des Nobelinstituts, 1, No. 9, 1908.

²⁾ Emil Schütz, Zeitschr. f. physiologische Chemie, 7, 511, 1885. Vgl. Arrhenius, Immunochemie, S. 43—52, 79—84.

³⁾ H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physikalische Chemie 60, 728, 1907. Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 5, 1909.

und erhärtete sie durch Versuche, daß der Alkohol — z. B. Äthylalkohol — mit dem H-Ion ein Komplex-ion — z. B. $C_2H_5OH \cdot H$ — durch Addition bildet, und daß dies Ion durch Zusatz von Wasser zerstört wird, wobei ein Gleichgewicht stattfindet nach der Gleichung:



Das Komplexion $C_2H_5OH \cdot H$ reagiert mit der Säure. Ähnliche Verhältnisse hat Fraenkel (l. c.) bei dem Zerfall des Äthylidiazooacetats gefunden, Goldschmidt und Acree¹⁾, bei dem Alkylierungsprozeß, Lapworth²⁾ bei der Bromierung von Ketonen, der Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin und Kailan³⁾ beim Esterifizierungsprozeß gefunden.

Eine sehr interessante Anwendung der elektrolytischen Dissoziations-Theorie, verdankt man Nernst⁴⁾, nämlich die Berechnung der Diffusions-Geschwindigkeit. Nach van't Hoff's Anschauungen beruht die Diffusion auf den Unterschieden des osmotischen Druckes der Ionen in Lösungen verschiedener Konzentration. Wenn wir die Reibung kennen, die die Ionen bei der Bewegung im umgebenden Wasser erleiden, müssen wir also die Diffusionskoeffizienten berechnen können, da uns die Theorie van't Hoff's und die elektrolytische Dissoziationstheorie die Gesetze des osmotischen Druckes in Salzlösungen übersehen lassen. Aus elektrischen Messungen, von Kohlrausch und anderen, die die Leitfähigkeit von Lösungen bestimmten, kennen wir nun die Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen unter dem Einfluß bekannter elektrischer Kräfte bewegen, und aus diesen Versuchen berechnete schon Kohlrausch die Reibung der Ionen im Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Nernst brauchte nur den Quotienten zu bilden aus dem osmotischen Druck und der Summe der Reibungen der beiden Ionen des betreffenden Salzes, so erhielt er den Diffusionskoeffizienten dieses Salzes bei äußerster Verdünnung. Die experimentellen Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten beziehen sich nicht auf so stark verdünnte Lösungen, so daß eine gewisse Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten vorhanden ist; die berechneten sind im allgemeinen etwas höher. So z. B. sind die beobachteten und berechneten Werte bei 18°C für HCl 2,30 und 2,43, KOH 1,85 und 2,07, NaCl 1,08 und 1,17, LiCl 0,99 und 0,99. Die Übereinstimmung ist so gut wie man erwarten kann, und es

¹⁾ Acree, Journ. Am. Chem. Soc. 1907 und 1908, Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektroch. 14, 581, 1908, 15, 10, 1909.

²⁾ Lapworth, Journ. Chem. Soc. 93, 2187, 1908.

³⁾ Kailan, Monatshefte für Chemie, 27, 503, 1906, 28, 571 und 1163, 1907, 29, 799, 1908. Ztschr. f. Elektrochemie 15, 106, 1909.

⁴⁾ Nernst, Ztschr. f. physikal. Chemie 2, 613, 1888.

ist kein Zweifel, daß Nernst mit Hilfe der zwei Theorien der modernen physikalischen Chemie die richtige Erklärung der Erscheinung gefunden hat. Auf eine andere Erscheinung, die mit der Diffusion zusammenhängt, möchte ich noch mit einigen Worten die Aufmerksamkeit lenken, weil sie sich nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation leicht erklären läßt und ohne dieselbe ganz unerklärbar erscheint. Wenn ich Chlorwasserstoffsäure in Wasser löse, und über diese Lösung reines Wasser schichte, so wird die Lösung nach kurzer Zeit negativ, das Wasser darüber positiv geladen sein, weil die Bewegung der H-Ionen etwa fünfmal schneller ist (bei 12° C), als die der Cl-Ionen. Die Diffusionskonstante von verdünntem HCl ist beobachtet sowohl, wie auch von Nernst berechnet zu 2,09 bei 12° C. Wenn keine elektrischen Ladungen vorhanden wären, die ihren Einfluß geltend machten, so müßte die Diffusionskonstante der H-Ionen gleich 6,17 sein. Nun habe ich gefunden,¹⁾ daß der Zusatz einer Substanz wie Alkohol oder Rohrzucker, oder auch eines Salzes zu dem Wasser, in dem die Diffusion vor sich geht, dieselbe immer verzögert, solange es sich um Nicht-Elektrolyte handelt, die diffundierenden Moleküle also nicht elektrisch geladen sind. Wenn die Moleküle des HCl nicht in geladene Ionen dissoziiert wären, wäre also mit Sicherheit vorauszusagen, daß in einer normalen Chlornatriumlösung die Diffusion von HCl langsamer vor sich gehen müßte, als in reinem Wasser, und zwar, wie sich aus anderen Versuchen ergibt, um etwa 9% langsamer.

Aber genau das Gegenteil tritt ein. Die elektrische Ladung zieht nicht nur die H-Ionen, sondern auch die Na-Ionen zurück; die wirksame Kraft verteilt sich gewissermaßen auf eine größere Anzahl von Molekülen. Sind auf ein Molekül HCl n Moleküle NaCl zugegen, so ergibt eine einfache Rechnung folgende Werte für die Diffusionskonstante K der H-Ionen (wir sagen der Säure) bei 12° C.

n	0	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	∞
K	2,09	2,20	2,30	2,58	2,96	3,52	4,44	5,07	6,17.

Wenn die Zahl der NaCl-Moleküle sehr groß wird, so übt die elektrische Kraft keinen merklichen Einfluß auf die Bewegung der H-Ionen mehr aus, die Diffusion geht genau so vor sich, als ob keine elektrische Kraft sie verzögerte, und K erreicht den Wert 6,17. Bei den Versuchen war ein zylindrisches Gefäß zu einem Viertel mit einer Lösung gefüllt, die 1,04 Mol. HCl und in einem Fall 0,1 in einem zweiten 0,67 Mol. NaCl im Liter gelöst enthielt. Darüber wurden Lösungen von gleichem NaCl-Gehalt, aber frei von HCl geschichtet, die drei Viertel des Gefäßes einnahmen. Dann wurde

¹⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. 10, 51, 1892.

die Diffusion beobachtet und die Konstanten für die beiden Konzentrationen zu 2,50 und 3,51 gefunden. Salzsäure in reinem Wasser hätte 2,09 ergeben; die berechneten Werte sind 2,43 und 3,47. In derselben Weise wurde das untere Viertel des Gefäßes mit 0,54 nNaOH gefüllt, und ihre Diffusion beobachtet, wobei als Lösungsmittel reines Wasser, 0,067-normale NaCl-Lösung und 0,25 normale NaCl-Lösung dienten. Es ergaben sich bei 12° C folgende Diffusionskonstanten für die Base (eigentlich für das OH-Ion): 1,15, 1,51 und 1,90, während die berechneten Zahlen waren: 1,15, 1,50 und 2,00. Eine große Zahl (25) anderer Versuche, mit verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure, Salpetersäure, Natrium- und Kaliumhydroxid, in verschiedenen Salzlösungen, gaben alle dasselbe Resultat, nämlich: Die Diffusions-Konstante nimmt zu, nahezu quantitativ der Theorie gemäß, und im entgegengesetzten Sinne, als zu erwarten wäre, wenn die diffundierte Substanz nicht elektrolytisch dissoziiert wäre.

Das Studium der elektromotorischen Kräfte zwischen Elektrolyten mit Hilfe der Nernstschen Theorie, die auf die modernen Anschauungen gegründet ist, hat zum erstenmal zu einer mechanischen Erklärung des Vorgangs geführt, der die elektromotorische Kraft erzeugt.

Nernst führt hier den auf van't Hoff's Theorie begründeten Begriff des „Lösungsdruckes“ ein. Dieser Druck ist ein Maß für das Bestreben eines Körpers in Lösung zu gehen, gerade wie der Dampfdruck des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit das Bestreben dieser Flüssigkeit in den Gaszustand überzugehen mißt. Die Wirkungsweise des Daniellschen Elementes wird danach folgendermaßen dargestellt: Das Zinkion hat einen viel größeren Lösungsdruck als das Kupferion. Wenn in dem Daniellschen Element Zink in Ionenformen in die Lösung hineintritt unter gleichzeitiger Ausscheidung des Kupferions, wird das größere Bestreben des Zinkes Ionen zu bilden auf Kosten der geringeren Ionisierungstendenz des Kupfers befriedigt. Dabei geht positive Elektrizität vom Zink durch die Flüssigkeit zum Kupfer und fließt von da durch eine Metallverbindung zum Zinkpol zurück. Dieser elektrische Strom kann zur Ausführung von Arbeit benutzt werden, welche Arbeit der Verwirklichung des Bestrebens der Zinkionen, Kupferionen aus der Lösung auszutreiben entnommen ist. Die mechanische Analogie ist die folgende: Zwei Gefäße, das eine Äthyläther, das andere Wasser enthaltend, sind durch eine zylindrische Röhre verbunden, in welchem ein Kolben sich luftdicht verschieben kann. Es seien alle fremden Gase aus den Gefäßen und dem Rohre entfernt. Zufolge des größeren Dampfdruckes des Äthers verschiebt sich der Kolben, so daß der Ätherdampf einen größeren, der Wasserdampf einen verringerten Raum einnimmt. Das größere Bestreben des Äthers verglichen mit demjenigen des Wassers, in Gasform

überzugehen, kann zur Ausführung von Arbeit benutzt werden, indem man z. B. die Röhre senkrecht stellt und den Kolben mit Gewichten belastet.

Nernst¹⁾ hat folgende Formel für die elektromotorische Kraft (E) einer Konzentrationskette mit unpolarisierbaren Elektroden abgeleitet, welche in ungesättigte Lösungen ihrer Salze tauchen (diese werden unpolarisierbare Elektroden der ersten Art genannt) wie z. B.:

$\text{Cu} | \text{verdünntere CuSO}_4\text{-Lösung} | \text{konzentriertere CuSO}_4\text{-Lösung} | \text{Cu}$

$$E = \frac{1,98 \cdot T \cdot 10^{-4}}{n} \cdot \frac{2v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}$$

worin p_1 und p_2 die Konzentrationen der Cu-Ionen in den beiden CuSO_4 -Lösungen sind, u die Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Ions (Cu), v diejenige des negativen Ions (SO_4), n die Valenzzahl (hier 2) des auscheidenden Ions (Cu). \log ist der dekadische Logarithmus.

Für ein Konzentrationselement zweiter Art, wo ein Metall in die gesättigte Lösung eines seiner Salze taucht, das dann in fester Form neben dem Metall liegt, z. B.:

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{verdünntere HCl-Lösung} | \text{konzentriertere HCl-Lösung} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$
hat Nernst folgenden Ausdruck der elektromotorischen Kraft abgeleitet:

$$E = - \frac{1,98 \cdot T \cdot 10^{-4}}{n} \cdot \frac{2u}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}$$

In diesem Fall ist $n=1$.

Von diesen elektromotorischen Kräften kommt folgender Anteil E_1 auf die Kontaktstellen an den beiden Polen:

$$E_1 = - \frac{1,98 \cdot T \cdot 10^{-4}}{n} \log \frac{p_1}{p_2}$$

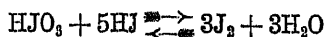
der Rest gibt die Potentialdifferenz an der Kontaktstelle der beiden Flüssigkeiten an. Diese ist in vielen Fällen schwer zu berechnen, man hat deshalb nach Mitteln gesucht, sie zu entfernen. Dies soll nach Versuchen von Cumming²⁾ gelingen, wenn man zwischen die beiden Flüssigkeiten einen „Mittel-leiter“ von konzentrierter NH_4NO_3 -Lösung schaltet, der aber nur in Kontakt mit sauren oder neutralen Lösungen brauchbar ist.

Dieses Studium hat auch eine sehr wertvolle Methode geliefert, die Konzentration einer Ionengattung in Anwesenheit anderer Ionen oder Moleküle mit Hilfe von elektrischen Potentialmessungen zu bestimmen. So z. B. hat man auf diese Weise die Menge der Ag-Ionen in gesättigten Lösungen von AgJ oder in Lösungen von $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ermittelt.

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. 4, 129, 1889.

²⁾ vgl. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 17, 1907.

Als ein Beispiel einer Untersuchung, bei welcher dieses Hilfsmittel benutzt wurde, kann die Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen bei der Reaktion:



oder:



nach Sammet¹⁾ dienen. Wenn eine meßbare Menge von HJ anwesend ist, so verläuft die Reaktion vollständig in der Richtung von der linken zur rechten Seite der Gleichung. Um ein meßbares Gleichgewicht zu erhalten, benutzte Sammet die Eigenschaft des Jodsilbers sehr wenig löslich zu sein, d. h. eine sehr geringe Konzentration des Jod-Ions zu gestatten. Er schüttelte festes AgJ mit einer Lösung von HJO₃, oder festes AgJO₃ und Jod mit Wasser. Die Löslichkeit des Jodsilbers in Anwesenheit von KJ, und von Silberjodat in Anwesenheit von Kaliumjodat, wurde mit Hilfe von Konzentrationselementen bestimmt. Die Konzentration des Jods konnte in nach dem Verteilungssatze (S. 179) berechenbarerweise durch Zusatz von Chlorkohlenstoff CCl₄, mit darin aufgelöstem Jod nach Belieben verändert werden. Die Konzentrationen der JO₃-Ionen und der H-Ionen wurden durch Titrationen ermittelt.

Sammet fand in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie, daß die Gleichgewichtsgleichung:

$$(\text{Konz. H-Jon})^6 (\text{Konz. JO}_3\text{-Jon}) (\text{Konz. J-Jon})^5 = (\text{Konz. J}_2)^3$$

für dieses Gleichgewicht zutrifft. Die Gleichgewichtskonstante K ändert sich mit der Temperatur in Übereinstimmung mit der Formel von van't Hoff (S. 156).

Eine ähnliche Methode, die Mengen eines Ions bei Anwesenheit anderer zu ermitteln, liefern uns die katalytischen Prozesse, diese eignen sich besonders für die Bestimmung der im Haushalt der Natur so wichtigen Ionen

—
H und OH.

Eine Monographie über die Methoden, die Stärke von schwachen Säuren oder Basen zu messen, ist von Lundén²⁾ gegeben worden.

¹⁾ Sammet, Zeitschr. f. physikal. Chemie 53, 19, 645, 1905.

²⁾ H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 14, No. 1—3, 1909.

14. Kapitel: Empirische Regelmässigkeiten. Ungelöste Fragen. Einwände.

Schon im Jahre 1890, nur drei Jahre nach dem Erscheinen der voll ausgebildeten elektrolytischen Dissoziations-Theorie, sagte van't Hoff von ihr, sie sei „fast zu einer Tatsache geworden.“¹⁾ In viel höherem Grade kann dies heute von ihr gesagt werden, nachdem sie, verbunden mit der Theorie des osmotischen Druckes, sich auf fast allen Gebieten der modernen Wissenschaft anwendbar und fruchtbar erwiesen hat. Indessen sind noch einige Fragen ungelöst geblieben, die neue Forschungen und Verallgemeinerungen zu ihrer Entscheidung verlangen. Von großer Wichtigkeit ist die Abweichung der Neutralsalze und anderer starker Elektrolyte, schon in 0,01-normalen Lösungen, von dem einfachen Massenwirkungsgesetz, das Ostwald und Bredig bei schwachen Säuren und Basen bestätigt gefunden haben.

Diese Abweichung ist neuerlich Gegenstand einer sehr sorgfältigen und ausgedehnten Prüfung von Jahn²⁾ und seinen Schülern gewesen. Einer derselben, Bogdan³⁾, glaubte gefunden zu haben, daß Chlorwasserstoff und Salpetersäure bis zu Konzentrationen, die 0,013 normal sind, dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen. Kohlrausch⁴⁾ hat aber gegen diese Auffassung sehr schwerwiegende Bedenken geäußert. Die Abweichung erinnert an die einfacheren und durchsichtigeren Beziehungen der undissoziierten Stoffe, z. B. des Rohrzuckers. Die Gefrierpunktserniedrigung, E , der Rohrzucker-Lösung müßte, wenn das van't Hoffsche Gesetz exakt gültig wäre, der Konzentration n proportional sein; es müßte sein: $E = 1,85 n$, wenn n in Mol. p. Liter ausgedrückt ist, oder $E = 0,0541 n$, wenn n in g Zucker in 100 cm³ ausgedrückt ist. Das ist nicht der Fall, sondern der Gefrierpunkt sinkt rascher, wie aus der folgenden Tabelle zu sehen ist, wo n in g per 100 cm³ ausgedrückt ist:

n	E	$\frac{E}{n}$	ϱ	$\frac{\varrho}{n}$	$\frac{\varrho}{E}$
40	3,41	0,085	11,68	0,292	3,43
20	1,37	0,068	4,54	0,227	3,32
10	0,612	0,061	2,07	0,207	3,38
4	0,228	0,057	0,77	0,192	3,37

¹⁾ van't Hoff, Z. f. phys. Ch. 5, 322, 1890.

²⁾ Jahn, Z. f. phys. Ch. 33, 545. 35, 1, 1900. 37, 490 u. 673, 1901.

³⁾ Bogdan, Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 596, 1907.

⁴⁾ Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 645, 1907.

Es sind das die Abweichungen von dem einfachen Gesetz, die bei höheren Konzentrationen auftreten. Offenbar strebt $\frac{E}{n}$ mit abnehmender Konzentration dem Wert 0,054 zu, den das van't Hoff'sche Gesetz verlangt. Ähnlich ist bei den Gasen das Boylesche Gesetz nicht mehr streng gültig, wenn die Konzentration größer wird; bei sehr niedrigen Drucken dagegen gilt es, was zwar angezweifelt worden ist (Mendelejeff¹⁾, Bohr²⁾); aber durch die neuen Arbeiten Lord Rayleighs³⁾ in aller Strenge bewiesen. Die Abweichungen der Gase von den idealen Gasgesetzen erklärte van der Waals (vgl. S. 130) aus dem Eigenvolumen, 0,25 b, und aus der gegenseitigen Anziehung ihrer Moleküle. Ebenso kann man die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz verstehen, indem man sie teils auf das Eigenvolumen der Moleküle⁴⁾, teils⁵⁾ auf die Anziehung zurückführt, die die gelösten Moleküle sowohl aufeinander, als auch besonders auf das Lösungsmittel, hier auf das Wasser, ausüben. Es ist nicht zu verwundern, daß die Anziehungen bei den gelösten Molekülen bedeutend stärker sind als bei den Gasmolekülen, etwa im selben Verhältnis wie die Flüssigkeit dichter als das Gas ist.

Eine große Zahl von Untersuchungen betreffen das Verhalten von konzentrierten Lösungen und haben ein sehr wertvolles Material zutage gefördert⁶⁾, jedoch ohne daß bisher eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit gefunden wurde. Sehr störend wirkt dabei, daß in vielen Fällen Molekular-komplexe in mit der Konzentration stetig steigender relativer Anzahl auftreten. Raoult fand schon bei seinen Untersuchungen über die Dampfdruckerniedrigung, daß die relative Dampfdruckerniedrigung seiner Formel bis zu recht hohen Konzentrationen folgt. Dabei rechnet man die Konzentration nicht in Mol. pr. Liter, sondern in Mol. pr. 1000 g Lösungsmittel. Dies entspricht der Voraussetzung, daß das vierfache des Gesamtvolumens der Moleküle des gelösten Körpers gleich dem Unterschied zwischen dem Volumen der Lösung und des Lösungsmittels sei. Diese Ansicht wurde durch einige Versuche über den osmotischen Druck der Lösungen verschiedener Zuckerarten unterstützt; eingehendere Untersuchungen zeigten

¹⁾ Mendelejeff, Bull. de l'Ac. de St. Pétersbourg, 19, 469, 1874.

²⁾ Bohr, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 27, 459 (1886).

³⁾ Rayleigh, Z. f. phys. Ch. 37, 713, 1901. 41, 71. 42, 705, 1903.

⁴⁾ Noyes, Zeitschr. f. phys. Ch. 6, 53, 1890.

⁵⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Ch. 10, 62, 1892. Vgl. Berkeley, Proc. Roy. Soc. A. 79, 125, 1907.

⁶⁾ Abegg, Zeitschr. f. phys. Ch. 15, 209, 1894, die oben angeführten Untersuchungen von Jones und Mitarbeitern, Morse und Mitarbeitern, Lord Berkeley (vgl. S. 171), Tammann, Abhandlungen der Petersburger Akad. 35, No. 9, 1887. W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Ch. 40, 185, 1902, u. A.

aber, daß die Regelmäßigkeit nur bei einer bestimmten Temperatur, etwa 22° C, stattfand, bei niedrigeren Temperaturen müßte man mit einem größeren Wert von b rechnen, indem bei 0° C die Rohrzuckerlösungen etwa 8%, die Glukoselösungen 5% zu hohen osmotischen Druck gegenüber der Raoult'schen Berechnungsweise zeigten. Die Berechnungen von Noyes, bei welchen a versäumt wird, zeigen, daß b oft ein negatives Zeichen erhält, was physikalisch sehr schwer zu deuten ist; es ist dann offenbar vorteilhafter, einen bestimmten Wert dem a der van der Waals'schen Formel (S. 130) zu geben, der sowohl negativ als auch positiv sein kann, je nachdem die Anziehung des gelösten Körpers zum Lösungsmittel oder zu andern Teilen des gelösten Körpers überwiegen. Untersuchungen über den Wert von b werden vermutlich über die Wasserbindung durch den gelösten Körper Aufschluß geben.

Es ist interessant zu sehen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration ändert. Dieselbe ist in der Tabelle unter der Rubrik ρ nach Ostwalds Messungen gegeben, die Zahlen beziehen sich auf 25° C und 0,5 normal HCl-Gehalt. Man sieht, daß ρ mit der Konzentration n wächst, aber weit schneller als diese. Der springende Punkt ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, ρ , der Erniedrigung des Gefrierpunktes, E , oder dem osmotischen Druck des gelösten Rohrzuckers proportional ist, wie die Zahlen der letzten Kolonne zeigen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit geht in die Gleichgewichtsgleichung ein (vgl. S. 147), es wäre daher richtiger, die zwei Faktoren dieser Gleichung nicht, wie oben geschehen, als Produkte der Konzentrationen der reagierenden Moleküle oder Ionen zu schreiben, sondern als Produkte ihrer osmotischen Drucke.

Die am stärksten dissoziierten Elektrolyte befolgen, wie oben erwähnt, das Massenwirkungsgesetz nicht, das Ostwald und Bredig für schwache Säuren und Basen bestätigt haben. Das läßt sich leicht als eine Folge der Abweichungen verstehen, die die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration erleidet. Den Gefrierpunkt einer wässrigen Salzlösung können wir, solange sie sehr schwach ist, unter der Annahme berechnen, daß er proportional der Totalsumme der Ionen und der undissoziierten Moleküle sinkt. Aber in höherer Konzentration treten Abweichungen wie bei Rohrzucker auf, und meistens ist der beobachtete Gefrierpunkt niedriger als der berechnete. Der Unterschied zwischen den beobachteten Werten der Gefrierpunktserniedrigung und den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten, bleibt, wie Noyes¹⁾ festgestellt hat, unterhalb

¹⁾ Noyes, Z. f. phys. Ch. 26, 699, 1898. Science 20, 599, 1904.

2—3%, solange die Konzentration der untersuchten Salze (vom Typus KCl oder K_2SO_4) sich unterhalb 0,25 normal bewegt. Mit etwa der gleichen Genauigkeit (1,1%) ist die Lösungswärme von Kaliumperchlorat aus der Leitfähigkeit berechnet worden. Das scheint mir darauf hinzuweisen, daß die Hauptabweichung des osmotischen Druckes von der Proportionalität mit der Konzentration sich wahrscheinlich auf den quantitativ unbedeutenden undissoziierten Anteil bezieht.

Sehr häufig ist hervorgehoben worden, daß das Leitungsvermögen bei konzentrierten Lösungen nicht streng richtige Werte des Dissoziationsgrades ergeben (vgl. S. 218). Jahn¹⁾ wollte sogar wahrscheinlich machen, daß die aus dem Leitungsvermögen berechneten Dissoziationsgrade bei 0,033 normalen Lösungen um etwa 10% falsch sein könnten — eine Ungenauigkeit von etwa 0,3% wäre zu erwarten — und versuchte genauere Zahlen mit Hilfe von Messungen an Konzentrationselementen zu gewinnen. Diese geben aber nach der Theorie genau ähnliche Abweichungen von den aus dem Leitungsvermögen berechneten, wie die aus den Gefrierpunktversuchen berechneten Werte. Diese beiden Berechnungsweisen geben nun in den am besten untersuchten Fällen, nämlich für Chlorkalium (nach Loomis) und Chlornatrium (nach Hausrath), innerhalb der Beobachtungsfehler ganz übereinstimmende Werte bis zu Konzentrationen von 0,2 bzw. 0,025 Mol. pr. Liter²⁾. Nach Messungen von Cumming gibt die Leitfähigkeit des Silbernitrats sogar in 0,5 normale Lösung dieselben Werte des Dissoziationsgrades wie die Bestimmungen der elektromotorischen Kraft³⁾.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung sollte mit steigender Konzentration abnehmen, entsprechend dem Rückgang der Dissoziation, tut es aber nur bei schwachen Lösungen, bei denen die Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetze noch unbedeutend sind. Das beruht auf dem Überschuß des osmotischen Druckes über seinen berechneten Wert, ein Überschuß, der mit der Konzentration wächst. Daher zeigt sich bei mittleren Konzentrationen oft ein Minimum der molekularen Erniedrigung, die darauf mit der Konzentration wieder wächst. Das fand ich schon bei meinen Untersuchungen im Jahre 1888⁴⁾ bei Lösungen von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und CdJ_2 . (Vgl. Fig. 22.) Ein analoger Effekt hat sich bei der Diffusionskonstante gezeigt und ist auf dieselben Gründe zurückzuführen, wie ich 1892 zeigte (besonders für Salze vom Typus NaCl)⁵⁾.

¹⁾ H. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Ch. **33**, 545, 1900, **35**, 1, 1900.

²⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Ch. **36**, 28, **37**, 315, 1901.

³⁾ Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 18, 1907.

⁴⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **2**, 496, 1888.

⁵⁾ Arrhenius, Z. f. phys. Ch. **10**, 88, 1892.

Die bisweilen geäußerte Bemerkung, daß diese Tatsachen mit der herrschenden Theorie in Widerspruch stehen, ist offenbar wenig begründet.

Es ist mehrfach beobachtet worden, daß Lösungen in anderen Mitteln als Wasser sich ziemlich unregelmäßig verhalten. Am schwersten lassen sich einige Befunde von Kablukoff¹⁾, Euler²⁾, Godlewski³⁾, Kahlenberg und Ruhoff⁴⁾, Plotnikoff⁵⁾ und vor allem Lincoln⁶⁾ deuten, die Lösungen gefunden haben, bei denen die molekulare Leitfähigkeit, nach der Dissoziationstheorie also die elektrolytische Dissoziation, mit steigender Verdünnung scheinbar abnimmt.

Zu ähnlichen Schlüssen sind Steele, Mc. Intosh und Archibald⁷⁾ gelangt, die Lösungen organischer Verbindungen, wie Äther und Azeton, in Halogenwasserstoffen untersuchten, und ebenfalls unter bestimmten Umständen eine „abnorme“ Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung fanden. Diese Verfasser zeigen, daß die genannte Abnormität erklärlich wird, wenn man annimmt, daß n (2 oder 3) Moleküle der gelösten Körper mit dem Lösungsmittel eine elektrolytisch leitende Verbindung eingehen. Das Gesetz der Massenwirkung verlangt, daß die Zahl der dissoziablen Moleküle, ausgedrückt als Bruchteil der gelösten Moleküle, mit zunehmender Verdünnung abnimmt, wodurch die gleichzeitige Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mehr als kompensiert werden kann. Diese Erklärungsweise wird auch auf andere ähnliche Messungen (von Kahlenberg und Ruhoff und von Plotnikoff) angewendet und rechnerisch durchgeführt. Die Untersuchungen können noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, indessen zeigen sie jedenfalls, daß der scheinbare Widerspruch nicht völlig unlösbar ist.

Zu ähnlichen Ansichten führen die Arbeiten anderer Forscher. Eine Untersuchung über die Leitfähigkeit von HgCl_2 , KCl , KJ und KCN in Azetamid durch J. Wallace Walker und F. Godschall Johnson⁸⁾ zeigte nämlich, daß bei den drei letzten Salzen die genannte Abnormität statt hat. Die Untersuchung der Wanderung der Ionen scheint darauf hinzuweisen, daß dieselben mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen.

¹⁾ Kablukoff, Z. f. phys. Ch. 4, 429, 1889.

²⁾ Euler, Z. f. phys. Ch. 28, 619, 1889.

³⁾ Godlewski, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1904.

⁴⁾ Kahlenberg u. Ruhoff, Journ. phys. chem. 7, 254, 1903.

⁵⁾ Plotnikoff, Z. f. phys. Ch. 48, 224, 1904.

⁶⁾ Lincoln, Journ. of phys. chemistry 3, 457, 1899.

⁷⁾ Steele, Mc. Intosh und Archibald, Trans. Roy. Soc. London. A. 205, 99, 1905.

⁸⁾ Walker u. Johnson, Journ. chem. Soc. London 87, 1597, 1905.

Einer der erfahrensten Arbeiter auf dem Gebiet der nicht-wässrigen Lösungen, Carrara¹⁾, kommt auch zu dem Schluß, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen wässrigen und anderen Lösungen nicht stattfindet, sondern daß die Schlüsse aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie richtig sind und alle scheinbaren Abweichungen zu erklären vermögen.

Der heftigste Angriff auf die neueren Theorien ist von Kahlenberg ausgegangen.²⁾ Er bestimmte den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen in Pyridin gegen eine Membran von Kautschuk, die sie von reinem Pyridin trennte, und fand, „daß die Gasgesetze nicht für Lösungen zutreffen“. Diese Messungen wurden von Cohen und Commelin wiederholt. Es zeigte sich, daß sie mit ganz ungewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden waren, welche große Fehler bei Kahlenbergs Versuchen herbeigeführt hatten, und daß seine Ergebnisse keineswegs zu jenem Schluß berechtigten³⁾.

Einige schwache Säuren folgen auch in wässriger Lösung nicht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Die meisten derartigen Körper gehören zu der sehr wichtigen Klasse der amphoteren Elektrolyte, welche sowohl als Säuren als auch als Basen auftreten können, wie es ja auch das Wasser tut. Die am besten bekannten Körper dieser Klasse sind die Amidosäuren, wie Asparaginsäure und Amidobenzoessäure (Glykokoll), welche von großer Bedeutung in der physiologischen Chemie sind; zu denselben gehören auch die Eiweißstoffe sowie die meisten ihrer Abbauprodukte. Es ist deshalb von großer Bedeutung, daß ihr Verhalten theoretisch aufgeklärt worden ist, und daß die Gesetze der Lösungen für sie vollkommen zutreffen. Die erste Arbeit auf diesem Gebiet rührt von Bredig und Winkelblech⁴⁾ her, besonders wichtig sind die Untersuchungen von James Walker⁵⁾ und Lundén⁶⁾ über das Verhalten dieser Körper.

Bisweilen findet man auch Salze, die relativ wenig von dem Ostwaldschen Gesetz abweichen, wie Kupferazetat, Brechweinstein und neuerdings nach Biltz' Untersuchung Rubidium- und Caesiumnitrat⁷⁾. Diese Fälle sind sehr selten, werden wohl aber von Bedeutung sein bei einer künftigen

¹⁾ Carrara, Mem. R. Acad. dei Lincei (5), 6, 268—291, 1906.

²⁾ Kahlenberg, Trans. Wisc. Acad. 15, 209, 1906, Journal of physical chemistry 10, 141, 1906.

³⁾ Cohen und Commelin, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 64, 1, 1908.

⁴⁾ Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie, 6, 34, 1899, Winkelblech, Zeitschr. f. physikal. Ch. 36, 546, 1901.

⁵⁾ James Walker, Proc. Roy. Soc. 73, 155, 1904. Zeitschr. f. physikal. Ch. 49, 82, 1904, 51, 706, 1905.

⁶⁾ H. Lundén, Zeitschr. f. phys. Ch. 54, 532, 1906. Medd. fr. Vet. Akads. Nobelinst. 1, No. 11, 1908. Journ. biolog. Chemistry 4, 267, 1908.

⁷⁾ W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Ch. 40, 217, 1902.

Aufklärung über das eigentümliche Verhalten der stark dissoziierten Elektrolyte.

In einigen anderen Fällen hat wiederum eine genauere Untersuchung gezeigt, daß die angeblichen Abweichungen von der Theorie, die frühere Beobachter gefunden hatten, einer genügenden Grundlage entbehrten. Z. B. hatte Wakeman¹⁾ aus seinen Messungen den Schluß gezogen, daß verschiedene schwache Säuren in Lösungen, die Wasser und Äthylalkohol enthalten, dem Verdünnungsgesetz nicht gehorchen, das Ostwald aufgestellt und für die betreffenden wässrigen Lösungen bestätigt gefunden hat. Die neuen Messungen von Godlewski²⁾ haben gezeigt, daß Wakemans Messungen nicht richtig sind, und daß Ostwalds Gesetz auch hier gilt. Es ist wohl zu hoffen, daß noch übrige Schwierigkeiten durch eingehendere Untersuchungen aus dem Wege geräumt werden können.

Obwohl die einfachen Gasgesetze auf stark dissoziierte Elektrolyte im allgemeinen nicht anwendbar sind, so hat doch die Erfahrung einige empirische Regeln geliefert, die mit Erfolg solange angewendet werden können, bis die theoretischen Grundlagen aufgeklärt sind.

Eine solche Regel ist von Rudolphi³⁾ und van't Hoff⁴⁾ gegeben worden, um die Dissoziation starker Elektrolyte zu berechnen. In der Gleichung

$$(\text{Konz } XA) = \text{Konst. } (\text{Konz } X)^2, \quad (\text{vgl. S. 194})$$

die von den Gasgesetzen gefordert wird, wenn Gleichgewicht zwischen den undissoziierten Molekülen XA und ihren in gleicher Konzentration an-

+ —
wesenden Ionen X und A besteht, ersetzte van't Hoff die Potenz 2 durch die Potenz 1,5, und fand eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen der Gleichung und den experimentellen Befunden. Das zeigt sich z. B. in nachstehenden Zahlen, die für Silbernitrat bei 25° C gelten. M_v ist die molekulare Leitfähigkeit (gleich der spezifischen Leitfähigkeit, dividiert durch die Konzentration), bei der Verdünnung von v Liter per Gramm-Molekül $\text{Ag NO}_3 \cdot \alpha$ ist der dissoziierte Anteil (gleich $\frac{M_v}{M_\infty}$), K ist der Wert

der Konstanten in der Gleichung $\frac{1-\alpha}{v} K = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^{1,5}$

Die verschiedenen Werte von K liegen sehr nahe bei dem Mittelwert 1,03, die Gleichung bewährt sich also.

¹⁾ Wakeman, Z. f. phys. Ch. 11, 49, 1893.

²⁾ Godlewski, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1904, 239.

³⁾ Rudolphi, Z. f. phys. Ch. 17, 385, 1895.

⁴⁾ van't Hoff, Z. f. phys. Ch. 18, 300, 1895.

v	M _v	α	K
16	102,3	0,828	1,00
32	108,0	0,875	1,08
64	111,0	0,899	0,96
128	114,3	0,926	1,03
256	116,9	0,947	1,05
512	118,7	0,962	1,04
∞	123,5	1,00	—

Eine noch bessere Übereinstimmung läßt sich offenbar erreichen, wenn die Potenz, in die die Ionen-Konzentration erhoben wird, aus den Versuchszahlen bestimmt und nicht von vornherein gleich 1,5 gesetzt wird. Das geschah zuerst durch Storch¹⁾; nach Noyes²⁾ schwankt der Exponent bei verschiedenen Salzen zwischen den Werten 1,43 und 1,56. Auf diese Weise lassen sich die beobachteten Werte der Leitfähigkeit der Salze bis zu einer Konzentration von 0,2-Normalität darstellen. Dies gilt bei allen untersuchten Temperaturen zwischen 18° C und 306° C.

Es hat sich gezeigt, daß van't Hoffs Gleichung mit dem Exponenten 1,5 nicht nur für Salze, die aus zwei Ionen bestehen, sondern auch für Salze, die eine größere Zahl von Ionen enthalten, Gültigkeit hat. Aus theoretischen Gründen scheint notwendig, anzunehmen, daß sie auf sehr verdünnte Lösungen nicht anwendbar ist, denn hier muß das Massenwirkungsgesetz erfüllt sein.

Eine andere Regel, die sich als annähernd richtig herausgestellt hat, besagt, daß Salze desselben Typus bei gleicher molekularer Konzentration ungefähr gleich stark dissoziiert sind, und daß der Anteil, der bei dieser Konzentration undissoziiert bleibt, dem Produkt aus den Valenzen der zwei Ionen proportional ist. Noyes gibt folgende Tabelle über den nicht dissoziierten Anteil (U) der Salze in 0,08 äquivalentnormale Lösung, deren Ionen n_1 und n_2 valent sind.

Typus			18°		100°		156°		218°		281°		306°	
	n_1	n_2	U	D	U	D	U	D	U	D	U	D	U	D
KCl	1	1	15	15	18	18	21	21	25	25	31	31	39	39
Ba(NO ₃) ₂ oder K ₂ SO ₄	1	2	28	14	34	17	40	20	51	25	65	32	74	37
Mg SO ₄	2	2	55	14	68	17	81	20	93	23	—	—	—	—

¹⁾ Storch, Z. f. phys. Ch. 19, 13, 1896.

²⁾ Noyes, Science 20, 528, 1904. Carnegie Inst. Washington, Publ. No. 63, S. 813, 1907; Journ. d. chim. phys. 6, 505, 1908.

Unter D steht der Quotient $U:n_1n_2$. Wie ersichtlich ist dieser bei einer gegebenen Temperatur fast konstant. Diese Regel ist von Noyes gegeben, unter Abänderung eines älteren Satzes von Ostwald.¹⁾

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, sinkt der Dissoziationsgrad stark bei zunehmender Temperatur. Dies gilt auch für die meisten schwach dissoziierten Elektrolyte bei höheren Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur (20°) weichen jedoch viele von dieser Regel ab, wie Essigsäure und Bernsteinsäure, sowie sehr schwache Säuren, wie Phenol und Cyanwasserstoff, Zuckerarten usw., deren Neutralisationswärmen geringer als die Dissoziationswärme des Wassers ausfallen (vgl. S. 197). Auch die Dissoziation des Wassers geht nach Noyes durch ein Maximum bei etwa 260° C (vgl. S. 199), so daß oberhalb dieser Temperatur seine Dissoziationswärme negativ sein sollte. Die Abnahme der Dissoziation der meisten in Wasser gelösten Körper wird von Noyes in Zusammenhang mit einer von Sir J. J. Thomson²⁾ und Nernst³⁾ gegebenen, theoretisch abgeleiteten Regel gebracht, wonach die elektrolytische Dissoziation mit der Dielektrizitätskonstante zunimmt. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers nimmt bei steigender Temperatur ab, etwa im Verhältnis 1,4 zu 1 zwischen 18° C und 100° C.⁴⁾

Die Beweglichkeit der verschiedenen Ionen nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar bei den einwertigen so, daß je geringer sie sind, um so stärker die Zunahme ist. Deshalb nähern sich die Leitfähigkeiten der entsprechenden Elektrolyte bei steigender Temperatur einander. Chlorwasserstoff, das in sehr verdünnter Lösung bei 18° C 2,91 mal besser leitet als KCl besitzt bei 306° C nur 1,27 mal so große Leitfähigkeit wie dieses Salz. Für Natriumhydrat sind die entsprechenden Ziffern bei 18° C 1,67, bei 218° C 1,29, für Natriumchlorid bei 18° C 0,84, bei 306° C 0,96, für Natriumazetat bei 18° C 0,60, bei 306° C 0,82. Die zweiwertigen Ionen nehmen stärker an Beweglichkeit zu als die einwertigen und Noyes vermutet, daß sie bei sehr hohen Temperaturen doppelt so schnell wandern wie die einwertigen, weil sie gleiche Reibung, aber doppelte Ladung, also doppelte Treibkraft, wie die einwertigen Ionen bei hoher Temperatur besitzen. Für das Sulphation in K_2SO_4 scheint dies schon bei 300° der Fall zu sein. Bei dem Ba-Ion in $Ba(NO_3)_2$ trifft dies noch nicht bei 306° zu.

Wenn die Lösungen zweier schwacher Säuren HA und HA_1 gemischt werden, die dieselbe Anzahl Ionen im cm^3 enthalten (man nennt solche

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 74 und 97, 1887. Walden, Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 529, 1887, 2, 79, 1888, 8, 775, 1891.

²⁾ J. J. Thomson, Phil. Magazine (5) 36, 320, 1893.

³⁾ W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie 13, 531, 1894.

⁴⁾ Drude, Wied. Ann. d. Ph. und Ch. (3) 59, 50, 1896.

Lösungen „isohydrisch“), so verlangt das allgemeine Gesetz des Gleichgewichtes, daß sich die Dissoziation nicht ändert. Denn es gilt von der Mischung die Gleichung des Massenwirkungs-Gesetzes:

$$(\text{Konz. HA}) = \text{Konst.} \times (\text{Konz. H}) \times (\text{Konz. A})$$

und wird darauf im Verhältnis 1:n gemischt, so vermindert sich (Konz. HA) im Verhältnis 1:(n+1), (Konz. H) bleibt unverändert und (Konz. A) vermindert sich ebenfalls im Verhältnis 1:(n+1). Wenn also vorher die Konzentrationen in der Lösung der Säure HA im Gleichgewicht waren, so werden sie es auch nach dem Vermischen der beiden Lösungen bleiben. Das gleiche gilt offenbar für die Lösung der Säure HA₁. Wenn wir also berechnen wollen, wie groß die Leitfähigkeit einer Lösung von zwei schwachen Säuren in einer bestimmten Menge Wasser ist, müssen wir uns das Wasser in zwei Teile geteilt denken, so daß zwei isohydrische Lösungen entstehen. Wenn diese die Leitfähigkeiten a und a₁ und die Volume v und v₁ haben, so berechnet sich die Leitfähigkeit c der Mischung nach der Mischungsregel, d. h. aus der Gleichung:

$$c(v + v_1) = av + a_1v_1.$$

Dieses Gesetz ist für Elektrolyte, die den einfachen Gasgesetzen folgen, theoretisch abgeleitet worden¹⁾, es hat sich aber gezeigt, daß es auch für die stark dissoziierten Elektrolyte gilt. So z. B. fand ich für die Salze KNO₃, KClO₃ und NaNO₃, die als demselben Typus zugehörig, nach dem Gesagten in äquinormaler Lösung gleich stark dissoziiert sind, folgende Differenzen Δ zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert der Leitfähigkeit ihrer Mischungen, in 0,5 normaler Lösung und bei 18,5° C.

8	cm ³	0,5	normal	KNO ₃	+	0,9	cm ³	0,5	normal	KClO ₃	Δ	= - 0,03%
8	„	„	„	„	+	2	„	„	„	„	„	- 0,22 „
8	„	„	„	„	+	4	„	„	„	„	„	- 0,26 „
8	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,00 „
4	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,06 „
2	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,10 „
0,9	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	+ 0,01 „
8	„	„	„	„	+	2	„	„	„	NaNO ₃	„	- 0,00 „
8	„	„	„	„	+	4	„	„	„	„	„	- 0,05 „
8	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,05 „
4	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,30 „
2	„	„	„	„	+	8	„	„	„	„	„	- 0,33 „

¹⁾ Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Ch. (3), 30, 51, 1887. Z. f. phys. Ch. 2, 284, 1888.

Die Differenzen überschreiten bei diesen recht konzentrierten Lösungen kaum die Versuchsfehler. Noch besser ist die Übereinstimmung bei niedrigeren Konzentrationen.

Diese Regel kann auf die Mischung einer beliebigen Anzahl elektrolytischer Lösungen ausgedehnt werden, vorausgesetzt, daß die Bedingungen des Gleichgewichts zwischen verschiedenen Salzen dabei erfüllt bleiben. Daher ist sie von großem Wert, wenn es sich um die Bestimmung der wahren Zusammensetzung einer viele Elektrolyte enthaltenden Flüssigkeit handelt, z. B. des Meerwassers oder der Flüssigkeiten im lebenden Körper.

Bei der Berechnung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte haben wir immer die Annahme gemacht, daß die Reibung der bewegten Ionen gegen die umgebende Flüssigkeit unabhängig von der Konzentration des Salzes ist. Das ist sicher richtig für verdünnte Lösungen, aber schon bei 0,1 normalen Lösungen erreicht die Korrektur für die Änderung dieser Reibung wahrscheinlich in einigen Fällen 2–3%, nämlich bei Lösungen mit großer innerer Reibung, wie Natriumsulfat- und Natrium-Azetatlösungen. Wahrscheinlich wächst diese Korrektur dann nahezu proportional mit der Konzentration. Einen wahrscheinlichen Wert dieser Korrektur erhält man, wenn man sie dem prozentischen Zuwachs der inneren Reibung der Lösung, verglichen mit reinem Wasser, gleichsetzt, oder besser noch der entsprechenden prozentischen Abnahme des Diffusionskoeffizienten eines Nichtelektrolyten in dieser Lösung. In 0,1 äquivalentnormalen Lösungen von NaCl , Na_2SO_4 und NaCH_3CO_2 betragen diese Werte 0,7, 1,8 bzw. 2,8% der inneren Reibung und 0,8, 1,6 bzw. 2,5% der Diffusion. Nach der nahen Analogie zu schließen, die zwischen den Prozessen der Diffusion und der Elektrizitätsleitung bestehen, dürfte die Beeinflussung dieser beiden Vorgänge von der gleichen Größenordnung sein, und wie wir aus experimentellen Tatsachen in anderen Fällen wissen, auch diejenige der inneren Reibung.¹⁾ Wenn eine solche Korrektur für die Leitfähigkeit eingeführt wird, so müssen bei Salzen, die Lösungen mit großer innerer Reibung geben, die Zahlen, die den Dissoziationsgrad angeben, bedeutend steigen. Nun sind innerhalb einer gegebenen Salzgruppe (z. B. vom Typus KCl) die unkorrigierten Werte des Dissoziationsgrades um so niedriger, je größer die innere Reibung der betreffenden Salzlösung ist. Es ist daher zu erwarten, daß nach Einführung dieser Korrektur die Werte für verschiedene Salze viel besser untereinander übereinstimmen werden, als es jetzt mit den unkorrigierten Werten der Fall ist.

¹⁾ Vgl. Walden, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 77, 1906.

Auch die Berechnung des Dissoziationsgrades und der Leitfähigkeit von Gemischen würde wahrscheinlich nach Einführung dieser Korrektur bessere Resultate geben, als jetzt. Allgemein gesprochen, scheint es mir sehr wichtig zu sein, diese Korrektur einzuführen, ehe man eine weitere theoretische Behandlung der Probleme unternimmt, die mit dem Abweichungen der gelösten Salze von den einfachen Gasgesetzen zusammenhängen.

Nach Waldens¹⁾ Untersuchungen verhalten sich die Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumjodid in 26 verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei hohen Verdünnungen sehr nahe wie die Fluiditäten d. h. den inneren Reibungen umgekehrt proportional. Die mittlere Abweichung von dieser Regel ist nur 5 Prozent, wenn einige wenige Lösungsmittel, unter welchen Wasser und Glykol, ausgenommen werden.

In diesem Zusammenhange möge es erwähnt werden, daß Walden in einer Reihe von Abhandlungen²⁾ verschiedene Eigenschaften von nicht-wässrigen Lösungen gemessen hat, die für die Beleuchtung der hier berührten Fragen von großem Wert sind. Er gibt neuerdings³⁾ folgende Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Zusammentritt von Triäthylamin und Äthyljodid (bei 50° C) und der Löslichkeit des daraus entstehenden Tetraäthylammoniumiodids in verschiedenen Lösungsmitteln mit der Dielektrizitätskonstante und dem Assoziationsfaktor dieser Lösungsmittel. Dabei wird die Löslichkeit ausgedrückt in Anzahl gelöste Moleküle des Salzes, welche in 100 Molekülen des Lösungsmittels bei gesättigter Lösung vorkommen (bei 25° C). Unter Assoziationsfaktor versteht man die von Ramsay und Shields⁴⁾ und anderen aus der Oberflächenspannung nach Eötvös' Gesetz ermittelte Größe der Flüssigkeitsmoleküle, ausgedrückt in der nach der einfachen chemischen Formel zu berechnenden als Einheit. (So z. B. bedeutet der Assoziationsfaktor 3,8 für Wasser, daß im flüssigen Wasser die Moleküle im Mittel 3,8mal größer sind als der Formel H_2O entspricht). Bezüglich des Dissoziationsgrades der gesättigten Lösungen fand Walden die merkwürdige Regelmäßigkeit, daß er annähernd gleich ist nämlich 0,48 (im Mittel für 14 organische Lösungsmittel — die Schwankungen sind zwischen 0,42 bei Äthylalkohol und 0,52 bei Furfurol). Da die elektrolytische Dissoziation bei einem gegebenen Lösungsmittel mit der Verdünnung zunimmt, so nimmt bei gleich konzen-

¹⁾ Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie 55, 207, 1906.

²⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Ch. 46, 103, 1903, 54, 129, 55, 207, 281 u. 683, 1906, 58, 479, 1907; 61, 633, 65, 129, 1908, 65, 257, 1909.

³⁾ Walden, Rivista di Scienza 2, No. 4, 1907.

⁴⁾ Ramsay und Shields, Zeitschr. f. phys. Ch. 12, 433, 1893.

trierten Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln der Dissoziationsgrad mit der Löslichkeit zu. Die Tabelle von Walden hat das folgende Aussehen:

Lösungsmittel	Reakt.-geschw. 1000 K. (p. Min.)	Löslichkeit μ .	Diel. Konst. ϵ .	Assoz.-Fakt. x
Hexan	0,0021	prakt. = 0	1,88	0,90
Äther	0,0153	überaus klein	4,13	0,99
Azetal	0,046	„ „	4,9	1
Paraldehyd	0,236	0,0189	10,5	0,85
Äthylnitrat	1,138	0,0198	17,6	1
Azeton	3,010	0,0915	21	1,3
Propionitril	5,280	0,213	27,2	1,6
Benzonitril	6,020	0,181	26	1,0
Nitrobenzol	8,40	0,201	32,2	1,13
Azetonitril	9,64	0,618	36,4	1,79
Nitromethan	20,67	1,163	40,4	> 1,6
Wasser	—	3,318	78	3,8

Die Löslichkeit μ steigt sehr stark mit zunehmender Dielektrizitätskonstante ϵ und zwar findet Walden, daß der Quotient $\epsilon : \sqrt[3]{\mu} = 48$ im Mittel ist (mit einer Schwankung zwischen 42,8 bei Azetonitril und 54,8 bei Nitrobenzol). Die Reaktionsgeschwindigkeit geht mit der Löslichkeit (und folglich mit dem Dissoziationsgrad) fast parallel. Der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Assoziationsfaktor ist nicht so einfach.

Was die Lösungswärme in verschiedenen Lösungsmitteln betrifft, hat Walden gefunden, daß sie dem van't Hoff'schen Gesetz folgt, wenn man auf die elektrolytische Dissoziation Rücksicht nimmt (vgl. S. 160 u. 185).

Als allgemeine Schlußfolgerung aus diesen vielseitigen Untersuchungen dürfte man wohl aussprechen, daß dieselben Regelmäßigkeiten sich bei wässrigen wie bei anderen Lösungen geltend machen, ein Schluß zu dem auch Carrara (vgl. S. 213) gelangt ist.

Aus dem, was über die Leitfähigkeit von Gemischen gesagt worden ist, geht ohne weiteres hervor, daß eine Gleichung von der Form, wie sie van't Hoff und Storch vorgeschlagen haben, sich nicht auf eine gemischte Lösung mehrerer Salze XA , X_1A_1 usw. ausdehnen läßt. Ich habe statt dessen folgende Form vorgeschlagen:

$$\sqrt{\frac{\text{Konst. (Konz. d. Ionen X)} \text{ (Konz. d. Ionen A)}}{(\text{Totale Konz. d. Ionen X} + X_1 + \dots + A + A_1 + \dots)}}$$

Wie man aus diesen Bemerkungen entnehmen kann, steht der Forschung noch ein weites Feld offen, wo Daten zur Vervollständigung unserer heutigen Kenntnisse gesammelt werden können. Aber wir haben kein Recht zu glauben, daß die neuen Untersuchungen alle Fragen erschöpfen werden. Denn sicher werden bei dem Versuch, die alten zu lösen, neue Probleme auftauchen.

1



Namen-Register.

- Abegg 31, 33, 84—87, 92, 187, 206, 209, 211.
Abraham 114.
Acree 203.
Ahrens 180, 181.
Amagat 9.
Ampère 55.
Archibald 212.
Archimedes 10, 12.
Aristoteles 11, 14.
Armstrong 32, 33, 152.
Arrhenius 25, 143, 145, 151—153, 166, 173, 184, 185, 187, 189, 195, 197, 200—202, 204, 209, 211, 217.
Aschkinass, E. 112.
Avogadro 61, 77, 78, 118, 120, 122, 124, 125, 134, 172, 181.

Baeyer, A. v. 89, 93.
Baker 146.
Barkla 99.
Bartoli 7, 186.
Beccaria 51.
Becker 95.
Beckmann 178.
Begeman 132.
Bergman 49, 138, 139.
Berkeley 17, 209.
Bernoulli, D. 121.
Berthelot 18, 67, 69, 139, 143, 150, 179.
Berthollet 15, 43, 44, 46, 48, 49, 139, 141, 147.
Berzelius 16, 17, 45, 53—56, 59, 63, 66, 76, 78, 85, 86, 102, 117, 118, 138, 142.
Betti 82.
Biltz 62, 75, 209, 213.

Blagden 33.
Bodenstein 152, 157.
Bodländer 85, 196.
Bogdan 208.
Bohr 209.
Boltwood 110—112.
Boltzmann 1, 7, 121, 125, 156, 173.
Boyle 8, 9, 14, 18, 115, 116, 120, 130, 133, 171, 173, 209.
Bragg 112.
Bredig 82, 143, 146, 194, 208, 210, 213.
Brönstedt 75.
Brown, R. 134.
Bruni, G. 181.
Buckney 81.
Bunsen 53, 123.

Caldwell 32.
Cameron 19.
Campbell 113.
Cannizzaro 118.
Carlisle 52, 56.
Carnelly 162.
Carnot 6, 7.
Carrara 213, 220.
Cauchy 133.
Cavendish 44, 51.
Charles 116.
Clark 191.
Clausius 7, 121, 138, 146, 167.
Cohen 145, 187, 213.
Colding 7.
Commelin 213.
Cook 137.
de Coppet 29, 30, 32.
Cotton 78.

- Coulomb 8.
 Crafts 154.
 Crowther 98, 100.
 Cumming 206, 211.
 Curie 19.
- D**akin 83.
 Dalton 4, 14—18, 36, 39, 40, 43, 44, 76, 86, 117.
 Daniell 67, 68, 85, 86, 205.
 Davy 44, 52, 53, 57, 63.
 Debray 159, 161.
 Deimann 51.
 Demokritos 4, 14, 16.
 Deville 40, 62, 119, 154, 157.
 Dieterici 163.
 Dittmar 36.
 Dixon 146.
 Donders 169.
 Doppler 109.
 Drude 216.
 Dulong 140, 182, 183.
 Dumas 59, 62.
- E**bert 65.
 Ebler 113.
 Ehrenhaft, F. 134.
 Einstein 134.
 Elster 111, 113.
 Empedokles 11, 13, 14.
 Eötvös 219.
 Erfle 133.
 Euler 212.
 Exner 6, 134.
 Eykman 175, 177.
 Eyre 33.
- F**ajans 82.
 Famulener 152.
 Fanjung 198.
 Faraday 48, 55—60, 63, 66, 102.
 Favre 159.
 Fick 10.
 Finkelstein, A. 160.
 Fischer 152.
 Fischer, Emil 82, 83.
 de Forcrand 70, 71, 72.
 Fourier 1, 9, 10.
- Fraenkel 143, 203.
 Frankland 77.
 Fraser 171.
 Frowein 75, 164.
- G**alilei 10.
 Gassendi 14.
 Gay-Lussac 76, 116, 117, 120, 139.
 Geber 18.
 Gehrcke 100.
 Geiger 110, 132, 133, 135.
 Geitel 111, 113.
 Gibbs 7, 35, 153, 157, 159, 165.
 Gladstone 189.
 Gleditsch 19.
 Godlewski 112, 212, 214.
 Goldschmidt 202, 203.
 Gore 167.
 Gouy 134.
 Graham 123, 129.
 Grothuss 56, 57.
 Guldberg 15, 49, 147, 148, 150, 151, 153, 155, 158, 168, 179.
 Guthrie 34.
 Guye 81.
- H**aber 68.
 Hahn 112.
 Hamburger 169.
 Hankel 6.
 Harden 16.
 Hartley 171.
 Hausrath 211.
 Hautefeuille 157.
 Helmholtz 7, 44, 50, 59—61, 63, 65, 67—69, 72, 73, 78, 100, 101, 186.
 van Helmont 12, 18.
 Henry 179.
 Heycock 62.
 Heydweiller 13, 188, 199, 200.
 Hill 152.
 Hisinger 53.
 Hittorf 57, 75, 90.
 van't Hoff 2, 7, 23, 31, 42, 61, 78, 79, 120, 141, 143, 145, 150, 152, 156, 159, 160, 162, 164, 166—168, 171—175, 177—181, 184—187, 192, 194, 196, 197, 199, 203, 205, 207—209, 211, 214, 220.

- Holland 171.
Hood 145.
Hopkins 171.
Horn 171.
Horstmann 74, 153, 155, 157, 164, 167.
Hudson 143.
Hussey 33.

Jahn 187, 189, 208, 211.
Jarry 74, 164.
Johnson 212.
Johnston, J. 160.
Jones 22, 24, 32, 38, 81, 187, 209.
Isambert 74, 160, 164.
Juhlin 163.
Jungfleisch 179.

Kablukoff 212.
Kahlbaum 16.
Kahlenberg 191, 212, 213.
Kailan 203.
Kaufmann 114.
Kekulé 77, 78, 81, 84.
Kelvin, s. W. Thomson.
Kipping 81.
Kohlrausch, F. 21, 22, 26, 91, 184, 185,
189, 199, 200, 203, 208.
Kohlrausch, W. 21.
Kolbe 77, 78.
Koelichen 151.
Konowalow 35, 37.
Kopp 183, 188.
Koppel 75.
Kraus 62.
Krönig 191.
Kundt 124.

Landolt 13.
Langer 157.
Lapworth 203.
Lavoisier 4, 6, 12—14, 18, 56, 187.
Le Bel 78.
Leblanc 66.
Le Chatelier 4, 15, 44, 46, 69, 72, 157, 159.
Lehmann, O. 134.
Lemoine 157.
Lenard 95—98, 100, 102, 108—110.
Lescœur 164.
Lincoln 212.
Loeb 191.

Lockyer 18.
Loomis 211.
Loschmidt 130.
Lovelace 171.
Lundén, H. 207, 213.
Mc Intosh 212.
Mc Kenzie 82.
Mc Lennan 113.
Mc Rhail Smith 62.
Madsen 143, 152.
Malaguti 140, 141.
Marckwald 82.
Marrgraf 140.
Mariotte 8, 116.
van Marum 51.
Marvin 163.
Maxwell 7, 121, 125—128, 130, 136.
Mayer, Rob. 6, 7.
Mayow 12.
Mears 171.
Meitner 112.
Mendeleeff 20—22, 24, 25, 92, 102—107,
113, 124, 209.
Mensching 62.
Meyer, G. 62.
Meyer, Loth. 130.
Meyer, O. E. 128, 129, 133.
Meyer, V. 62, 84, 94, 154, 157.
Meyerhoffer 28.
Michelson 134.
Millikan 132.
Miolati 164.
Morse 171, 209.
Mossotti 130, 131, 132.
Müller-Erbach 164.
Müller v. Berneck 146.
Nagaoka 108.
Natanson, E. u. L. 157.
Natterer 9.
Naumann, A. 157.
Nef 90.
Nernst 68, 69, 71, 72, 157, 158, 172, 175,
180, 186, 187, 196, 203—206, 216.
Neville 62.
Newton 5, 8, 14, 48.
Nicholson 52, 56.
Nilson 84, 182.
Noyes 143, 196, 199, 209, 210, 215, 216.

Ohm 1—3, 8—10.

Ostwald, W. 29, 44—48, 50, 83, 94, 133,
134, 142, 143, 145, 149, 153, 160, 167,
187, 190—195, 197, 198, 200, 201, 208,
210, 213, 214, 216.

Oudemans 189.

Paddison 33.

Pacts van Troostwyk 51.

Pareau 73, 164.

Pasteur 81, 82.

Paul 191.

Peachey 81.

Péan de St. Gilles 143, 150.

Pearce 32.

v. Pebal 119, 157.

Perkin 189.

Perrin 135.

Perrot 51.

Petit 182, 183.

Pottersson 84, 182.

Pfeffer 170—172, 178.

Philip 32.

Picker 60.

Pickering 22.

Planck 7, 69, 125, 132, 133, 135, 156, 198.

Plato 11.

Plotnikoff 212.

Poincaré 43.

Pope, W. J. 81.

Prager 94.

Priestley 44 51.

Proust 15, 16, 43, 44, 46, 76, 77.

Prout 17, 18, 95, 102.

Ramsay 19, 62, 103, 107, 219.

Ranken 25.

Rauolt 22, 38, 167, 168, 175—177, 181,
184, 186, 209, 210.

Rayleigh 8, 18, 209.

Regnault 9, 74, 134, 163.

Reichenheim 100.

Reicher 194, 196, 201.

Renard 134.

Retgers 181.

Richarz 65, 183.

Richter 14, 15, 77.

Ritter 51, 52, 54, 56, 136.

Roberts-Austen 42.

Rogowsky 137.

Röntgen 188.

Roozeboom, B. 46, 166.

Rosanoff 94.

Roscoe 16, 36.

Rose 139, 140.

Rothmund 144.

Rousseau 7.

Royds 19, 111.

Rudolphi 214.

Rüdorff 29, 30, 31.

Ruhoff 212.

Rutherford 19, 110—113, 132, 133, 135.

Sackur, O. 73.

Salkowski 90.

Sammet 207.

Scheel 163.

Scheele 15.

Schenck 181.

Schmidt, H. W. 98, 112.

Schneider 181, 188.

Schreinemakers 166.

Schroeder 188.

Schütz, K. 202.

Schwab 145.

Schweigger 3.

Senter 33.

Shields 219.

Silbermann 159.

Sjöqvist 196.

Smits 152.

v. Smoluchowski 135, 136.

Snell 8.

Soddy 19, 110.

Spiegel 90.

Spohr 145.

Stark 109, 110, 135.

Stas 18.

Steele 212.

Stefan 133.

Stoney 136, 137.

Storch 215, 220.

Strutt, R. J. 97.

Svedberg 134.

Tammann 29, 62, 95, 198, 209.

Taylor 25, 151, 152.

- v. Than 119, 120.
Thomsen, Julius 67—69, 73, 74, 139, 149,
160, 163, 164, 167, 195, 197, 199.
Thomson, J. J. 50, 99—102, 105—108,
114, 115, 132, 216.
Thomson, Wm. 6, 7, 67.
Tilden 162, 183.
Townsend 132.
Traube 169.
Travers 107.
Troost 62, 157.
Trouton 71.
True 191.
Turnbull 190.

Valson 186, 188.
Vaubel 48.
Villiger 89.
Vogel, W. 191.
Volta 51—55, 116.
Vorländer 94.
de Vries 46, 168, 169, 171.

Waage 15, 49, 147, 148, 150, 151, 153,
155, 158, 179.
van der Waals 9, 130, 209, 210.
Wakeman 214.
Wald, F. 40, 43—46.
Walden 82, 83, 216, 218—220.
Walker 107, 212, 213.

Warder 144, 145.
v. Wartenberg 68, 157.
Waterston 121.
Watson 32.
Weber, H. F. 182.
Wedekind 81.
Wenzel 141.
Werner 81, 85—87, 91—93, 164.
Whetham 110.
Whitney 143.
Whymper 32.
Wiedemann 164, 189.
Wien 7, 100, 133.
Wiener, C. 134.
Wigand 183.
Wilhelmy 141, 142, 143.
Williamson 80, 145, 146.
Wilson 132.
Winkelblech 213.
Winkelmann 163.
Wislicenus, J. 80.
Wolf, 152.
Wollaston 17.
Wood 113.
Wurtz 74, 120, 157.
Wys 200.

Zavrieff 159.
Zeemann 109, 110.

Sach-Register.

- Absorption d. Kathodenstrahlen 95ff.
Absorptions-Gesetz 96.
Absorptionsspektrum 191, 192.
Additive Eigenschaften 187—189.
Affinität 43, 44, 48, 49, 50, 53, 61ff.,
72, 94, 103, 138ff., 153.
Aggregatzustände 41.
Aktinium 110, 111.
Aktive Moleküle 166ff.
Alanine 83.
Alchemisten 18.
Alkalimetalle, elektrolyt. Darstellung 53.
Alkohol, s. Aethyl- u. Propylalkohol.
Alpha-Strahlen 99, 110, 112.
Ammoniak, Reaktionsgeschwindigkeit 201,
202.
Ammoniakverbindungen 74, 75, 88, 90,
164.
Ammoniumverbindungen 86ff.
Amphotere Elektrolyte 213.
Amylenbromat 157.
Amylenhydrobromid 120.
Analytische Chemie 190.
Anion 57.
Anodenstrahlen 100.
Apfelsäure 83.
Äquivalent, elektrochemisches 55, 56.
Äquivalentgewichte 45.
Argon 19, 106, 107.
Arsonium-Verbindungen 90.
Assoziationsfaktor 71, 219.
Astrakanit 162.
Asymmetrie 78ff.
Asymmetrische Synthese 82.
Ätherwirbel 39.
Aethylalkohol, Hydrate 25.
— als Lösungsmittel 214.
— Innere Reibung 25.
— Siedepunkt d. Lösungen 34, 35.
Aethyläther, Bildung 145, 146.
— als Lösungsmittel 172.
Aethyldiazoacetat 143.
Aethylenverbindungen 79.
Atmosphäre d. Himmelskörper 136, 137,
138.
Atom, elektrische Kräfte 50ff., 59ff.
— elektrische Ladung 132, 133.
— Konstitution 17, 18, 101ff.
— Lage im Molekül 94.
— i. Molekül d. Elemente 62.
Atomgewicht 16, 17, 106, 107, 182, 183.
— Bezeichn. z. Elektronengehalt 99.
Atomtheorie 4, 14ff., 39ff.
— Gegnerische Ansichten 45—48.
Atomwärme 182, 183.
Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper
143.
Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase
122, 123.
Avidität 138, 139, 149, 150, 153, 154,
166, 167, 195ff., 200.
Avogadros Gesetz 118ff.
Azetamid 153, 154.
— als Lösungsmittel 212.
Azeton als Lösungsmittel 212.
Bariunkarbonat, Dissoziation 160.
Bariumsulfat 140, 148, 149.
Basen, starke 201.
Benzolring 93.
Beta-Strahlen 97ff., 111.
Beweglichkeit der Ionen 57, 216.
Bimolekulare Reaktion 145.
Biologie 3, 10, 151.
Blei als Umwandlungsprodukt 113.
Blutgifte 152.
Blutkörperchen, rote 169.
Bodenkörper 29.

Brechungsindex d. Gase 130, 131.

Brom, Dissoziation 157.

Brompropionsäure 83, 90.

Cerosulphat 75.

Chaos 12.

Chemische Masse 139.

Chinolin 82.

Chlorbernsteinsäure 83.

Chloroform 82.

Chlorwasserstoff, Siedepunkte d. Lösungen 34, 35.

Chlorwasserstoffsäure, Gefrierpunkt 36.

Chromchloride 84.

Cis-Formen 80, 81.

Dampfdruck 27.

— Ammoniakverbindungen 74, 75, 164.

— Eis u. Wasser 74, 163.

— Hydrate 73, 161—163.

— v. Lösungen 168, 173 ff.

Dampfdruckerniedrigung 173, 209.

Destillation v. Lösungen 35—38.

Dielektrizitätskonstante 130, 131, 216.

Diffusion 9, 10, 41, 203, 218.

— d. Elektrolyte 185, 186, 203 ff., 211.

— d. Gase 127—129.

Diskontinuitäten i. d. Dampfspannung 26.

— i. d. Löslichkeit 27.

— b. Schwefelsäurelösungen 21, 25.

Dispersion des Lichts 133.

Dissoziation 154 ff.

— d. Elektrolyte 184 ff.

— d. Gase 119—121.

— d. Wassers 40, 199.

Dissoziationsdruck 159, 160.

Dissoziationsgrad 155—157, 184, 211, 214 ff.

Dissoziationswärme 156.

Doppelbindung 89.

Doppelsalze 75.

Dopplers Prinzip 109.

Druck, Einfluß auf Dissoziation 154 ff.

Dualistisches System 59, 85.

Dulong-Petits Gesetz 182.

Durchdringungsvermögen von α - und β -Partikelchen 112.

Einheitsladung 61, 110, 132.

Eisenchloride 84.

Eiweißkörper, Auf- u. Abbau durch Fermente 151.

— Verdauung 202.

Elektrische Kräfte 50.

— zwischen Atomen 50 ff., 59 ff.

Elektrische Ladung d. Atoms 132, 133.

Elektrizität, atomare Konstitution 50, 61.

Elektrizitätsleitung, Theorie 1 ff.

— d. Elektrolyte 26, 56, 57, 60, 146, 166, 167, 184 ff., 217.

— — unter Druck 198.

— d. Isolatoren 60.

— reiner Stoffe 26.

— v. Schwefelsäurelösungen 21, 22.

— d. Wassers 199.

Elektrochemie 51.

Elektrode 56, 57.

Elektrolyse 51 ff., 60 ff.

— v. Doppelsalzen 75.

Elektrolyte 56, 57.

— amphotere 213.

— Diffusion 185, 186, 203 ff., 211.

— Dissoziation 184 ff.

— stark dissoziierte 194, 210, 214, 217, 220.

— Gleichgewicht 194, 195.

— Leitfähigkeit 26, 60, 146, 166, 167, 184 ff., 217.

— — bei Druckänderung 198.

— innere Reibung 218.

Elektromagnetische Masse 114.

Elektrometer 6.

Elektromotorische Kraft 63, 204—206.

Elektronen 95 ff.

Elektroskop 6.

Elemente 11.

— Anzahl d. Atome i. Molekül 62.

— Begriffsbestimmung 14.

— Gesetz der Erhaltung 18, 19.

— Molekulargewicht der chemischen 62.

— period. System 92, 103 ff.

— Urelement 17, 18.

Enantiomorphe Formen 81.

Energie 6—7.

— freie 73, 74.

- Energie d. Gase 123—125.
 Entropiesatz 138.
 Essigsäure, Gefrierpunkt 22.
 — als Lösungsmittel 22—25.
 Ester, Bildung 82, 143, 144, 150.
 — Verseifung 144, 153, 201.
 Eutektische Mischungen 29.
 Experimentalforschung i. Altertum 10.
 — u. Theorien 5.
- F**arbe der Lösungen 191.
 Fehler, systematische 7, 8.
 — Versuchsfehler 7, 8, 13.
 Fermente 143, 146, 151, 152, 202.
 Ferrocyanide 190.
 Ferrocyan kupfer-Membran 170, 171
 Feste Körper, Auflösungsgeschwindigkeit 143.
 Feste Lösungen 179.
 Fette, katalytische Zersetzung 151.
 — Spaltung durch Lipasen 202.
 Feuchtigkeit, katalytische Wirkung 146.
 Fluoresceinderivate 191.
 Flüssige Kristalle 94.
 Formeln, chemische 76—78.
 Fumarsäure 79, 80, 81.
- G**alliumchloride 84.
 Gasdichten 118, 119, 120.
 Gasgesetze 8, 9, 115ff., 209.
 Gasionen, positive 108.
 Gasreaktionen 152.
 Gastheorie, kinetische 121ff.
 Gefrierpunkt von Chlorwasserstoffsäure 36.
 — v. Essigsäure 22.
 — v. Lösungen 27—29, 31, 167, 168, 173ff.
 — v. Mischungen 29.
 — v. Schwefelsäurelösungen 21.
 Gefrierpunkts erniedrigung 184, 185, 211.
 — v. Rohrzucker 208.
 Gewicht, spezifisches 10, 11, 20, 188.
 Gift, Bindung durch Gegengifte 151.
 Giftwirkung v. Salzen 190.
 Gleichgewicht, chemisches 139ff., 147ff., 151ff.
 — zw. Elektrolyten 194, 195.
- Gleichgewicht, heterogenes 159, 164, 165.
 — homogenes 129, 149, 150.
 Goldchloride 90, 91.
 Gravitation 48—49, 139.
 Gummigutta 135.
- H**aemolysin 152.
 Hauptvalenz 85ff.
 Helium 18, 19, 103, 108, 110, 137.
 Hydrate 19ff., 73—75, 91, 92, 160—162.
 Hydrolyse 151, 196, 200.
 Hylootropie 39.
 Hypothese 3ff.
- I**ndiumchloride 84.
 Individuum, chemisches 36, 40.
 Integrale Reaktionen, Gesetz der 44, 45.
 Inversion d. Rohrzuckers 141—143, 153, 154, 200.
 Jod, Atomgewicht 107.
 — Dissoziation 154ff.
 Jodsäure, Reaktion mit Jodwasserstoff 207.
 Jodsilber 207.
 Jodwasserstoff, Dissoziation 157.
 Ionen 55—59, 75, 76, 146, 216.
 — komplexe 76, 92.
 — Trennung durch Diffusion 185, 186.
 Ionenkonzentration 206, 207.
 Ionenreaktionen 190.
 Ionenreibung 218.
 Ionium 110, 111.
 Isodimorphie 181.
 Isohydrie 216, 217.
 Isolatoren 60.
 Isomerie 45, 78.
 Isomorphie 180, 181.
 Isotonie 168, 169.
- K**alium, Atomgewicht 107.
 — Radioaktivität 113.
 Kaliumkarbonat 148, 149.
 Kalzination 4.
 Kalziumkarbonat, Dissoziation 159.
 Kampferkarboxylsäure 82.
 Kampfersulfonsäure 81.
 Kanalstrahlen 100, 109, 135.
 Kapillarkräfte 42, 188, 219.

Karbonate, Dissoziation 160.
 Katalyse 141, 142, 145, 146, 151, 200
 bis 202.
 — bei asymmetrischen Verbindungen 82.
 Kathodenstrahlen 95ff.
 Kation 57.
 Kinetische Theorie der festen Körper
 183.
 — der Flüssigkeiten 172.
 — der Gase 121ff., 133, 134.
 Kohlenoxyd 78, 158.
 Kohlensäure, Dissoziation 157, 158.
 Kohlenstoff 77ff.
 Kolloidchemie 146.
 Kompressibilität 188, 189.
 Kondensierte Systeme 162.
 Kontravalenz 85ff.
 Konzentrationsketten 68, 186, 206, 207,
 211.
 Koordinationszahl 91—93.
 Koronium 103.
 Kristallammoniak 164.
 Kristalle, flüssige 94.
 Kristallwachstum 42.
 Kristallwasser 73, 74, 161, 162.
 Kryohydrate 28, 29, 33.
 Kupfersulfat 85, 93.
 — Kristallwasserverbindungen 73.
 Kupfersulfatlösung, Transmutation in
 Lithium 19.
 Kupfer-Zink-Element 67.
 Latente Wärme 70, 71.
 Leitfähigkeit, s. Elektrizitätsleitung und
 Wärme.
 Licht, Brechung und Dispersion 130, 133.
 Lichtäther 39, 105.
 Lichttheorien 5.
 Lipase 146, 151.
 Lithium, Transmutation aus Kupfersulfat-
 lösung 19.
 Löslichkeit 27, 28, 41, 42, 160, 161, 185,
 220.
 — als Affinitätsmesser 75.
 Lösungen, Dampfdruck 168, 173ff.
 — Destillation 35—38.
 — Farbe 191.
 — feste 42, 179.

Lösungen, Gefrierpunkt 27—29, 167, 168,
 173ff.
 — gesättigte 219.
 — Hydrattheorie 19, 20.
 — isohydrische 216, 217.
 — konzentrierte 31, 208, 209, 211.
 — nicht wässrige 212, 219.
 — Siedepunkt 177ff.
 — spezifisches Gewicht 188.
 — Theorie der 167ff.
 Lösungsdruck 205.
 Lösungsmittel 176.
 Lösungswärme 74, 161, 185, 220.
 Maleinsäure 79, 80, 81.
 Maltose 152.
 Mandelsäure 82.
 Masse, chemische 139.
 Massenwirkung, Gesetz der chemischen
 15, 49, 139, 140.
 — Abweichungen von dems. 208ff.
 Materie, Gesetz von der Erhaltung ders.
 12, 13, 187.
 — Konstitution 39.
 — als Manifestation elektrischer Kräfte
 113—115.
 Messungen, quantitative 6, 13.
 Metall-Logierungen 29.
 Metallographie 166.
 Metallverbindungen 95.
 Methylacetat 153, 154, 200.
 Mischkristalle 29.
 Moleküle, aktive u. inaktive 166.
 — Atomzahl 62.
 — Begriff u. Konstitution 118.
 — Dimensionen 98, 129, 130, 131, 133,
 188.
 — Geschwindigkeit b. Gasen 121, 122,
 126, 127, 129, 130.
 — Lage der Atome 94.
 — Schwingungsbewegung 183.
 — Zahl in 1 cc Gas 131, 132, 133.
 Molekularaggregate 31, 181, 219.
 Molekularbewegung, Brownsche 134.
 Molekularer Abstand 100.
 Molekulare Verbindungen 73ff., 91, 161.
 Molekulargewicht 176—178.
 Molekular-Querschnitte i. Gasen 128
 bis 130.

- Molekularrefraktion 149.
 Molekularwärme 123 ff., 183.
 Multiple Proportionen 15 ff., 45 ff.
- Natriumchlorid**, Gefrierpunkt 33, 34. —
Natriumkarbonat 148, 149.
Natriumphosphat, Hydrate 73, 161—163.
Natriumsulfat, Löslichkeit 27.
 Naturgesetze 8.
 Naturwissenschaften, Zusammenhang 10.
 Nebervalenz 85 ff.
 Nebulium 18.
 Neon 19, 106, 108.
 Nernsts Wärmetheorem 72.
 Neutralisation 14, 15.
 Neutralisationsvolumen 149, 198.
 Neutralisationswärme 149, 197.
 Neutralsalzwirkung 200.
 Newtonium 105.
 Nikolin 82.
 Normalvalenz 85 ff.
- Oberflächenspannung** 42, 188, 209.
 Optische Aktivität 82.
 Osmose u. osmotischer Druck 168 ff., 209, 210, 213.
 Oxonium-Verbindungen 89, 90.
 Oxydation 4, 12.
- Pararosanilinsalze** 192.
 Periodisches System 92, 103 ff.
 Permanganate 192.
 Perpetuum mobile 6.
 Phasen, Phasenregel 46, 159, 164—166.
 Phlogiston 3, 4, 11.
 Phosphonium-Verbindungen 90.
 Plasmolyse 168.
 Platinchloride 90, 91.
 Platin-Doppelverbindungen 76, 90, 91.
 Polarisation, elektrolytische 60.
 Polarisationskapazität 100.
 Polonium 111.
 Positive Gasionen 100—110.
 Prinzip (drittes) der Thermochemie 69 ff., 72, 74.
 Proportionen, konstante u. multiple 4, 15—17, 40, 43—45, 47, 76.
 Propylalkohol, Siedepunkt d. Lösungen 37.
- Psychrometer 146.
 Pyridin als Lösungsmittel 213.
- Quantitätsmessungen, Versuchsfehler** 13.
- Radikale** 188.
- Radium u. Radioaktivität** 19, 97, 108, 110 ff.
 Razemie 80.
 Reaktionen, bimolekulare 145.
 — Gesetz der integralen 44, 45.
 — kolloidaler Körper 146.
 Reaktionsgeschwindigkeit 141 ff., 200 bis 202, 210, 219, 220.
 Rechtsweinsäure 81.
 Reibung, innere, der Elektrolyte 218.
 — d. Gase 127—129.
 — v. Lösungen 25, 26.
 Reibungslosigkeit 39.
 Reichweite der Alpha-Strahlen 112.
 Reine Stoffe 26, 42—44.
 Reversibilität 66.
 Rohrzucker, Gefrierpunktniedrigung 208.
 — Inversion 141—143, 153, 154, 200.
 — osmotischer Druck 213.
- Saccharimeter** 141.
 Salmiak 118.
 Salzablagerungen, ozeanische 166.
 Salze, Wirkg. auf Reaktionsgeschwindigkeit 145, 200.
 Salzlösungen, Affinitätsbestimmung bei Ausfällungen 67.
 — Gefrierpunkt 29.
 — physiolog. Wirkung 190.
 Säule, Voltasche 52.
 Säure-Base-Kette 66, 67, 200.
 Säuren, Avidität 138, 139, 149, 150, 153, 154, 166, 167, 195 ff., 200.
 Schimmelpilze 82.
 Schöpfungs-Theorie 13.
 Schüttsche Regel 202.
 Schwefel, asymmetrische Verbindungen 81.
 Schwefelsäurelösungen 20—25, 27—29.
 Schwerkraft 43, 48, 49, 139.
 Schwingungsbewegung d. Moleküle 183.
 Selen, asymmetrische Verbindungen 81.

- permeabilität 170, 171, 178.
punkte 34—38.
7. Lösungen 177ff.
rchlorid 67, 196.
rchloridammoniak 74, 164.
rsalze 190.
um, asymmetrische Verbindungen 81.
enatmosphäre, Spektrum 103.
Wasserstoffgehalt 138.
mungsreihe 51, 54.
trallinien Verbreiterung 134.
trum, Absorptionsspektrum 191, 192.
Kanalstrahlen 109, 135.
Linien- u. Banden-Sp. 109, 110.
Sonnenatmosphäre 103.
d. Sterne 18.
istische Methoden 7.
in d. Biologie 3.
fansches Strahlungsgesetz 133.
eochemie 78ff.
ische Hinderung 94.
ne, Atmosphäre 136—138.
Spektralanalyse 18.
koxyd 61.
kstoff, asymmetrischer 81.
kstoffdioxid, Dissoziation 157.
hiometrische Verhältnisse bei d.
Neutralisation 14, 15.
nd β -Strahlen, s. Alpha-Strahlen bzw.
Beta-Strahlen.
hlung, leuchtende 88.
hlungsgesetze 133.
stitution, chemische 138.
ünverbindungen 90.
these optisch aktiver Moleküle 82.
durch Fermente 151.
tematische Fehler 8, 9.
lur 107.
peratur, Einfluß auf Dissoziation
154ff.
Einfluß auf Reaktionsgeschwindig-
keit 142, 144, 152, 153.
raaethylammoniumjodid 219.
oretische Systeme 6. 10.
orie 1ff.
omsons Regel 69.
rium 19, 110, 111, 113.
Transformation 11.
Transformen 80, 81.
Transmutation 18, 19.
Troutons Regel 71.
Übergangspunkt 162.
Umwandlung, radioaktive 19, 110ff.
— strahlungslose 112.
— Waldensche 83.
— s. a. Transmutation, Radium.
Umwandlungspunkt 27.
Undulationstheorie 5.
Ungesättigte Verbindungen 61, 78, 83, 84.
Uranium 19, 110, 111, 113.
Urelement 17, 18.
Valenz 61ff., 76ff., 103ff.
— wechselnde 61ff., 83ff.
Verbiegung der Valenzrichtungen 93.
Verbrennung 4.
Verdampfungswärme 70, 71, 163.
Verdünnungsgesetz 194, 208, 214.
Verseifung 144, 153, 201.
Versuchsfehler 7. 8. 13.
Verteilungsgesetz, Henrysches 179.
Verwitterung 140.
Viskosität, s. Reibung, innere.

Waldensche Umwandlung 83.
Wanderung der Ionen 57, 58, 75, 76,
216.
Wärme, latente 70, 71.
— mechanische Theorie 6, 7.
— spezifische 182, 183.
— — Gase 123—125.
Wärmeentwicklung als Maß der Affinität
69, 70, 72, 74.
Wärmeleitung 1ff.
— i. Gasen 127, 128, 129.
Wärmestrahlung 133, 135.
Wärmetod 138.
Wasser bei 0° 74, 159, 162, 163.
— Avidität 200.
— Dissoziation, elektrolytische 196ff.
— — thermische 40, 157.
— Elektrolyse 51, 52.
— Leitfähigkeit 199.
Wasserdampf, katalytische Wirkung 146.
— Spannung 68, 73ff., 93, 161ff.